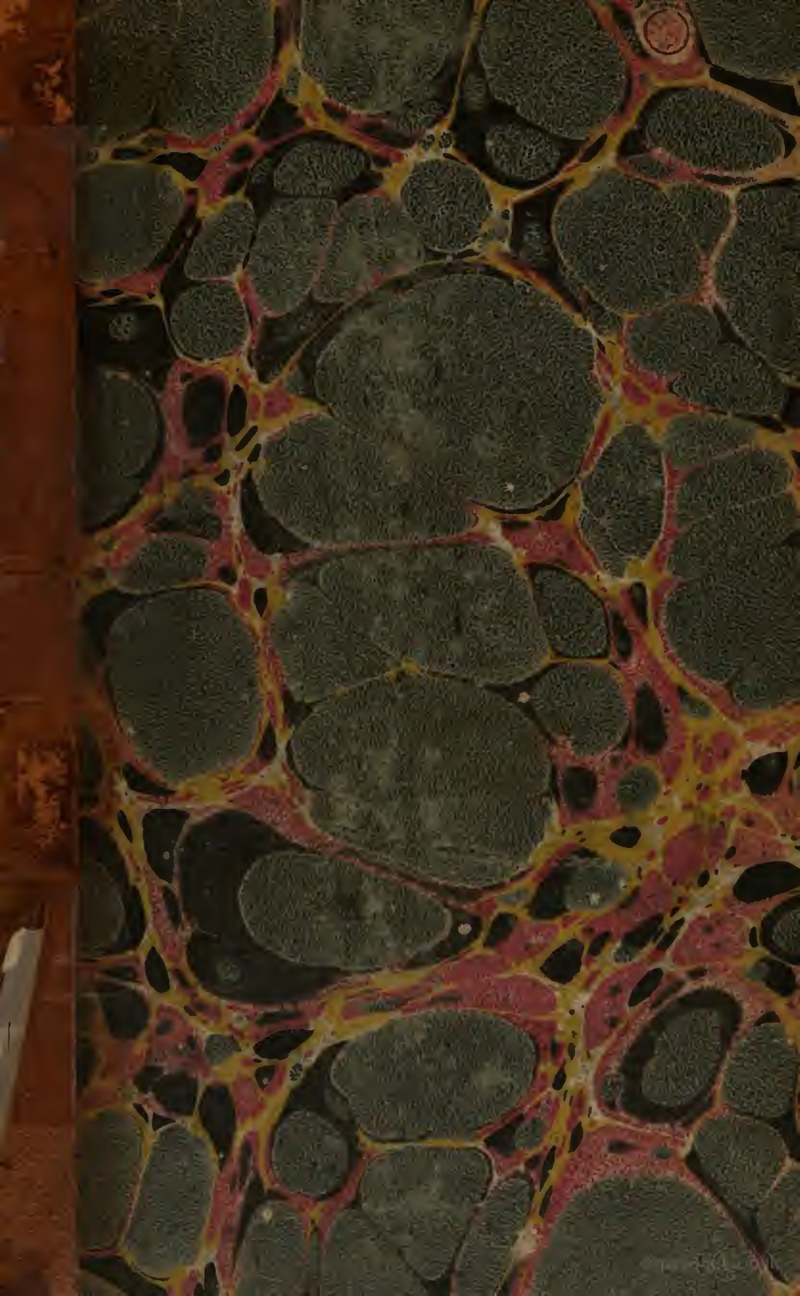
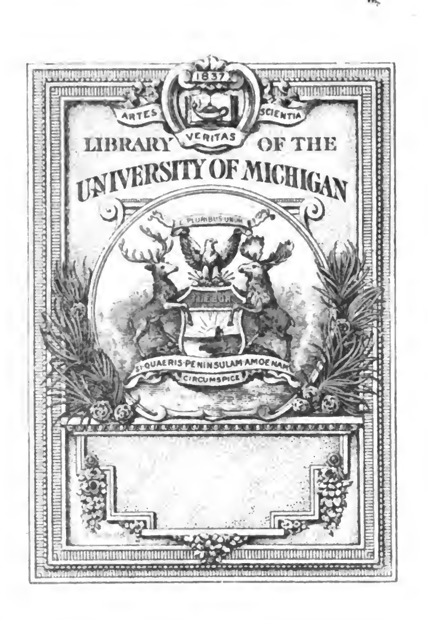



1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME LVI.

IMPRIMERIE DE Ve THUAU,
PLACE SORBONNE, N° 2.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM. GAY-LUSSAC ET ARAGO.

TOME CINQUANTE-SIXIÈME.

A PARIS,

CHEZ CROCHARD, LIBRAIRE,

RUE ET PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, N° 13.

—

1834.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Sur quelques Combinaisons d'Azote;

PAR M. JUSTUS LIEBIG.

(Traduit de l'allemand par M. Horace Demarçay.)

Ce Mémoire embrasse une série de nouvelles combinaisons aussi remarquables par leur nature et leurs propriétés que par leur formation ; elles contiennent les mêmes élémens que les corps organiques, et, par leurs changemens et leurs transformations, elles offrent plus d'analogie avec la classe des substances animales qu'avec aucune autre. Nos recherches qualitatives sur les combinaisons des corps organiques tout formés que nous offre la nature, ne peuvent, quelque intéressantes qu'elles soient en elles-mêmes, nous donner aucune lumière sur les lois que suivent ces changemens et ces décompositions dans la nature organique ; nous devons principalement chercher à déterminer ces transforma-

tions, et c'est la voie analytique seule qui, dans la chimie organique, peut nous conduire à des résultats certains.

Dans cette partie de la chimie, nos connaissances sont loin d'avoir la précision que présente la chimie inorganique; dans cette dernière, chaque nouveau corps trouve immédiatement sa place. Ainsi la nature du brôme étant déterminée, on pouvait déjà conclure le nombre et les propriétés principales de ses combinaisons. Les corps organiques, quelque nombreux qu'ils soient, sont cependant liés ensemble par des rapports aussi fixes et aussi limités; ils sont les anneaux d'une seule et même chaîne dont nous n'avons à la vérité pu suivre jusqu'ici çà et là que quelques petites parties. Chaque nouvelle observation, chaque expérience, quelque anomalie qu'elle présente, est toujours pour nous un nouveau point de départ pour développer cette série. L'oxamide, dont l'existence n'était d'abord qu'un fait isolé, est maintenant entrée comme membre d'une série importante de phénomènes; la décomposition de quelques sels par la voie sèche nous a conduits sur la distillation sèche à des explications satisfaisantes. De cette manière tous les phènomènes que présentent les combinaisons et les rapports des corps organiques entre eux seront éclairés, et tous les corps prendront leurs places respectives dans le système. Dans tous ces travaux, l'analyse élémentaire peut seule donner à notre marche de la sûreté, à nos recherches et à nos conclusions de la solidité. Je suis loin de vouloir diminuer la valeur des recherches qualitatives; mais ces recherches agrandissent la masse de nos connaissances sans leur donner de profondeur; elles appuient

des observations incertaines, et nous laissent dans le doute sur la vérité.

Nous pouvons en traitant une matière organique, la bile, par exemple, séparer au moyen de différens agens une suite de corps qui par leur nombre et leurs propriétés sont en contradiction directe avec la nature de la substance dont ils dérivent. L'analyse alors peut seule décider lequel de ces corps est produit par l'action des agens employés; elle prouve d'une manière positive comment les transformations ont eu lieu et quels corps y ont pris part.

On s'est contenté jusqu'ici de produire par l'action des agens sur les matières formées par les différens organes, de nouvelles et nombreuses combinaisons, mais dont les propriétés ne nous apprennent rien. L'étude des corps organisés aura une toute autre importance, et nous pénétrerons tout autrement dans les procédés mystérieux de l'assimilation et de l'organisme animal, si nous suivons tous ces changemens, toutes ces transformations à l'aide de l'analyse élémentaire.

Dans l'acte de la respiration nous observons que l'oxigène de l'air et le sang réagissent d'une certaine manière l'un sur l'autre; nous connaissons les changemens que l'air éprouve et nous examinons les phénomènes qui se passent dans les poumons; mais, si la chimie ne peut parvenir à déterminer de la même manière l'action réciproque des matières qui agissent sur les organes et les changemens qui en résultent, ce n'est pas la peine de nous en occuper. Dans tous les cas, je le crois certain, la marche qu'on a suivie jusqu'ici divise nos forces sans produire de bénéfice réel.

Dans les expériences que je veux maintenant décrire, j'ai cherché à suivre les changemens que subit un corps ternaire dans certaines circonstances; j'ai traité tous ces résultats d'une manière purement analytique, et aussi sous beaucoup d'autres rapports trouvera-t-on peut-être mes expériences fort incomplètes; ce corps est le sulfure de cyanogène.

Les substances végétales et animales sont de même des combinaisons ternaires, et quoiqu'on n'ait jusqu'à présent trouvé aucun rapport entre elles et les corps que je veux décrire, du moins est-il bien certain que les modifications et les décompositions que ces corps éprouvent avec les réactifs ordinaires doivent suivre une marche sinon entièrement semblable, au moins analogue.

Fait-on passer à travers une dissolution de sulfocyanure de potassium un courant de chlore, ou la fait-on bouillir avec de l'acide nitrique étendu, il se précipite un corps jaune-orange, qui par sa composition est identique avec le radical de l'acide hydrosulfocyanique; je l'ai, pour cette raison, considéré dans un précédent travail comme du sulfure de cyanogène.

Ce corps chauffé bien sec est décomposé; on obtient une quantité considérable de soufre et de sulfure de carbone, et il reste une substance sous la forme de poudre jaune-citron; c'est ce produit qui m'a servi de point de départ pour les expériences suivantes. Berzélius a déjà observé avant moi ce corps dans la distillation du sulfocyanure de mercure; il a remarqué sa fixité et vu qu'il se sublime moins facilement que le mercure. Le sulfocyanure de mercure donne les mêmes produits que le sulfure de cyanogène; seulement, au lieu de soufre, on obtient

du sulfure de mercure. Les seuls produits de la décomposition sont le soufre, le sulfure de carbone et le corps jaune. Il est donc clair que ce dernier est plus riche en azote que le cyanogène, puisqu'une partie de son carbone se sépare combinée au soufre.

En effet, ce corps chauffé au rouge ne contient plus de soufre; il est insoluble dans l'eau et tous les liquides indifférens qui ne l'altèrent pas non plus.

Exposé à une température à laquelle le verre à bouteilles s'amollit, il se décompose en cyanogène pur et azote en proportions telles que, sur 4 volumes des gaz mélangés, 3 sont absorbés par la potasse, et qu'il ne reste que de l'azote pur. Brûlé avec de l'oxide de cuivre, il donne de l'acide carbonique et de l'azote dans la proportion de 3 à 2.

On ne peut donc avoir aucune incertitude sur sa composition; on voit par les circonstances dans lesquelles il se forme qu'il ne contient que de l'azote et du carbone; savoir

6 at.	de carbone.....	458,622	39,36
8	d'azote.........	708,144	60,64
		1166,766	

Il est facile d'expliquer la formation de ce corps: 4 atomes de sulfure de cyanogène $= 8\,C + 8\,N + 8\,S$; retranchant 2 atomes de sulfure de carbone $= 2\,C + 4\,S$, et 4 atomes de soufre ($4\,S$), il reste 6 atomes de carbone combinés à tout l'azote.

Si l'on chauffe ce corps, que j'appellerai *mellon*, dans du chlore sec, il se forme un produit blanc

d'une odeur forte et qui attaque vivement les yeux. La même substance paraît se former lorsqu'on échauffe ensemble 2 parties de chloride de mercure et 1 de sulfocyanure de potassium; par l'action d'une faible chaleur les deux substances se fondent, agissent vivement l'une sur l'autre, la masse se boursouffle fortement, et il se dégage du sulfure de carbone.

Échauffé avec du potassium, le mellon se combine avec lui avec dégagement de lumière; le produit est une masse transparente facilement fusible; elle se dissout dans l'eau, et la dissolution possède un goût d'amandes amères, mais elle ne contient aucune trace d'oxalate ou de cyanure; elle précipite les métaux, mais ces précipités n'ont aucune ressemblance avec les cyanures. Cette dissolution est décomposée par l'addition d'un acide; il se forme un volumineux précipité de flocons blancs, qui est facilement soluble dans un excès d'alcali.

Au moment de la combinaison du mellon avec le potassium, on remarque une faible odeur d'ammoniaque; cette dernière provient sans aucun doute de l'hydrogène d'une petite quantité d'huile de pétrole dont on n'avait pu débarrasser le potassium.

Comme les propriétés ci-dessus énoncées le prouvent, le mellon n'a avec aucune classe de corps une plus grande analogie qu'avec celle des radicaux.

J'ai cherché à me procurer cette substance par la voie sèche en grande quantité, en décomposant le sulfocyanure de potassium par le chlore. J'ai déjà fait connaître dans un travail précédent les produits de cette décomposition. Si l'on échauffe du sulfocyanure de potassium au-dessus de son point de fusion dans un courant de

chlore sec, une vive décomposition a lieu tout d'un coup, il se dégage d'épaisses vapeurs rouges qui se déposent en feuilles rouges et non cristallines sur les parois de la retorte; on obtient ainsi pour produits volatils du chlorure de soufre et le chlorure de cyanogène solide à la température ordinaire, découvert par Sérullas.

A une douce chaleur, qui ne doit pas surpasser la température à laquelle fond le sulfocyanure de potassium, il distille d'abord du chlorure de soufre accompagné d'un autre produit, et à la fin de l'opération on voit le chlorure de cyanogène se déposer en longues aiguilles dans le col de la retorte.

Le résidu contenu dans la cornue présente, lorsqu'on l'a séparé par le lavage avec de l'eau du chlorure de potassium qui y est mêlé, une substance d'un jaune clair qui, sèche, est en poudre légère; cette substance rougie est identique avec le mellon dans son action et ses propriétés.

Le mellon échauffé dans une dissolution d'hydrate de potasse s'y dissout avec dégagement d'ammoniaque; pendant l'ébullition il se forme une grande quantité de longs cristaux soyeux et transparens qui par le refroidissement augmente jusqu'à complète solidification du liquide. Le développement d'ammoniaque prouve que la substance qui se combine ici à la potasse contient moins d'azote que le mellon; elle ne peut être un degré d'oxidation de ce dernier. Le mellon se dissout de même dans l'acide nitrique; on remarque pendant l'ébullition une continuelle effervescence sans dégagement de gaz nitreux ou du moins en petite quantité. Il se forme dans le liquide très acide, qui contient de l'ammoniaque, un

acide particulier cristallisé en longues aiguilles. Je reviendrai plus tard à l'examen de ce produit et à celui du sel de potasse.

Ce procédé ne donnait aucune espérance d'arriver à des combinaisons du mellon avec l'hydrogène et l'oxigène. J'ai cherché à les produire par la décomposition directe de l'acide hydrosulfocyanique.

On sait que, par la distillation du sulfocyanure de potassium avec de l'acide sulfurique, une partie de l'acide hydrosulfocyanique dégagé est décomposée; le liquide distillé contient de l'hydrogène sulfuré et de l'acide hydrocyanique, et le résidu contient un autre produit, un corps d'un jaune clair, soluble en partie dans l'eau et les dissolutions acides ou alcalines. On trouve en outre de l'ammoniaque combinée à l'acide. Ordinairement on attribue cette décomposition à l'action réciproque des parties constituantes des acides sulfocyanique et sulfurique; mais, quelque acide qu'on emploie, acide phosphorique, oxalique ou muriatique, on remarque toujours que l'acide sulfocyanique est décomposé de la même manière. Je remarquerai, en passant, qu'il n'y a qu'une seule méthode pour se procurer cet acide entièrement pur, c'est celle de Berzélius, qui consiste à décomposer le sulfocyanure d'argent par l'hydrogène sulfuré ou par l'acide hydrochlorique très étendu d'eau. Quoique cette décomposition ne m'ait pas conduit à mon but, savoir, à trouver parmi les produits une combinaison du mellon avec l'hydrogène, je veux pourtant la décrire en quelques mots.

Fait-on fondre dans une cornue tubulée, adaptée à un appareil réfrigérant, du sulfocyanure de potassium, et

fait-on passer sur ce dernier du gaz hydrochlorique, le sel est vivement décomposé. Wöhler a déjà trouvé que l'acide hydrosulfocyanique, à l'état libre, ne peut subsister ; il se décompose, en plus grande partie, en une substance solide, qui couvre le col de la retorte d'une masse épaisse ; elle est colorée en rouge foncé, rouge écarlate, rouge orange, et en quelques endroits en jaune vif. Il ne se dégage pendant cette transformation aucun gaz permanent. Conduit-on dans de l'eau l'excédant de gaz hydrochlorique, celle-ci s'échauffe comme à l'ordinaire ; mais à une certaine température on remarque un bouillonnement semblable à celui d'un liquide en ébullition ; mais refroidit-on fortement le gaz et maintient-on l'eau bien froide, on voit du sulfure de carbone se précipiter en grosses gouttes claires. L'effervescence dans l'eau échauffée est causée par la volatilisation de ce corps. L'eau rendue très acide par le gaz hydrochlorique dont elle s'est chargée, contient des traces d'un corps jaune cristallin, et donne par l'évaporation des cristaux de sel ammoniac. Pendant toute l'opération, on remarque une forte odeur d'acide prussique.

La masse solide rouge qui s'est déposée au col de la retorte répand dans un air humide des vapeurs acides qui rougissent les sels de fer ; elle est entièrement soluble dans l'alcool ; la dissolution est rouge, n'est pas acide et possède une odeur alliacée. Par cette propriété, qui comme il paraît, est accompagnée d'une décomposition, cette substance se distingue essentiellement du sulfocyanogène jaune, qui n'est pas dissous par l'alcool.

Mais ce produit est aussi soluble dans l'eau, qui par l'ébullition en prend une quantité notable et devient

alors très acide. Dès qu'on échauffe, une effervescence produite comme par le dégagement d'un gaz se manifeste, et dure aussi long-temps que l'action de la dissolution. Ce qui se dégage ici n'est pas un gaz, mais du sulfure de carbone qui est facile à reconnaître, si l'on échauffe d'abord la masse solide pour en séparer le sulfure de carbone qui lui est mécaniquement combiné.

Par le refroidissement de la dissolution rouge-jaune qui colore les sels de fer comme l'acide sulfocyanique, il se précipite une poudre cristalline d'un rouge jaunâtre qui lavée ne réagit pas sur les réactifs colorés; elle se dissout facilement dans l'eau bouillante, et peut en être séparée par le refroidissement sans subir d'altération. Cette dissolution précipite le nitrate d'argent en volumineux flocons jaunes qui, échauffés dans la liqueur, deviennent noirs ou vert-noirs, tandis qu'il se dégage un gaz.

Par cette dernière propriété ce corps ressemble à l'hydrosulfocyanogène découvert par Wöhler; mais le dernier est beaucoup moins soluble dans l'eau, et sa décomposition par les sels d'argent est beaucoup plus prompte; dans tous les cas la composition des deux corps paraît être la même.

Comme ce corps contient du soufre en grande quantité, et comme je ne pouvais découvrir aucun produit qui pût me faire croire à une combinaison de l'hydrogène avec le mellon, je ne m'en suis pas occupé davantage.

Une autre voie, la distillation sèche du sulfocyanure d'ammonium, m'a détourné de mes expériences primitives; j'avais espéré trouver parmi les produits de la dé-

composition de ce sel un acide hydromellonique combiné à l'ammoniaque ; mais le principal produit de cette distillation est un nouveau corps, qui, traité par les alcalis et les acides, donne une série de nouvelles combi naisons que je vais maintenant décrire.

Décomposition du sulfocyanure d'ammonium par la distillation sèche.

La préparation du sulfocyanure d'ammonium sec est enveloppée de difficultés à cause de sa facilité à s'emparer de l'humidité de l'air et à se liquéfier; et, comme un mélange de sulfocyanure de potassium et de sel ammoniac donne absolument les mêmes résultats, on doit comprendre, toutes les fois qu'il s'agira ici de la distillation du sulfocyanure d'ammonium, que l'opération a lieu avec un mélange de 2 parties de sel ammoniac et d'une partie de sulfocyanure de potassium.

Ce sel, soit dit ici en passant, est exactement composé comme de l'urée, dans laquelle l'oxigène serait remplacé par du soufre ; la ressemblance des deux formules est frappante :

Urée .... $2\,C + 4\,N + 8\,H + 2\,O$
Sulfocyanure d'ammoniaque. $2\,C + 4\,N + 8\,H + 2\,S$.

Déjà à une température qui surpasse de quelques degrés le point de l'ébullition de l'eau, ce sel se décompose, et d'autant plus complètement qu'on se hâte moins d'élever la température.

Le premier effet du feu est de faire dégager une quantité notable de gaz ammoniaque ; au bout d'un certain

temps on remarque du sulfure de carbone, et on voit dans le col de la retorte une quantité de cristaux de sulfure d'ammonium.

La quantité d'ammoniaque est si forte que tout le sulfure de carbone qui y est sous forme de gaz, se mêle avec elle et ne se condense pas par le refroidissement; mais fait-on plonger dans de l'eau le bout de l'appareil réfrigérant adapté à la cornue, on voit à chaque bulle d'ammoniaque qui se condense une goutte de sulfure de carbone tomber au fond. Il est avantageux de recueillir ce dernier produit dont la quantité égale le quart du poids du sulfocyanure de potassium employé.

Pendant tout le cours de la distillation il ne se dégage aucun gaz permanent, le sulfocyanure d'ammonium se décompose entièrement en ammoniaque, sulfure de carbone, hydrogène sulfuré, et en un nouveau corps qui reste dans la retorte mêlé au chlorure de potassium et au sel ammoniac en excès.

Le résidu est d'un gris clair; par un lavage prolongé il est entièrement séparé des sels qui étaient mêlés avec lui. Dans cet état il est insoluble dans l'eau, l'éther et l'alcool; il ne contient pas de soufre comme partie constituante, mais souvent il est mécaniquement mélangé à du soufre lorsqu'on a fondu trop fort le sulfocyanure de potassium employé pour sa préparation, auquel cas il se forme un peu de foie de soufre. Mais, par une simple lévigation, on peut séparer le soufre qui y est contenu sous forme de poudre jaune pesante.

Ce nouveau corps, que j'appelerai *mélam*, est décomposé par une forte chaleur; il se dégage de l'ammoniaque, un sublimé cristallin en petite quantité se

produit, et il reste une matière jaune qui se décompose au rouge en cyanogène et azote.

Si l'on échauffe ce résidu seulement jusqu'à ce qu'il soit devenu jaune, il donne, bouilli avec de la potasse, le même sel cristallin que j'ai mentionné à propos du mellon.

Ces faits prouvent que le mélam, tel qu'il est produit par la décomposition du sulfocyanure d'ammonium, ne peut servir pour l'analyse, parce que la même décomposition a lieu pour une partie du corps voisine des endroits de la cornue exposés immédiatement au feu.

Pour empêcher autant que possible la décomposition du mélam par la chaleur, je l'ai mêlé à une beaucoup plus grande quantité de sel ammoniac que celle indiquée par le calcul. Pour obtenir le sel ammoniac en poudre fine, chose que la ténacité de cette substance rend difficile, j'ai pris une dissolution bouillante concentrée de ce sel, et l'ai vivement agitée dans une bouteille jusqu'au complet refroidissement.

Par l'ébullition le mélam se dissout dans une dissolution d'hydrate de potasse passablement concentrée, et peu à peu il se décompose entièrement. Mais filtre-t-on la liqueur avant que le mélam ne soit entièrement disparu, il se précipite une poussière blanche lourde et granuleuse qui n'est autre chose que ce corps à l'état de pureté. Ce précipité aurait lui-même disparu, si l'on eût fait bouillir plus long-temps; je m'en suis servi pour trouver la composition du mélam.

Je remarquerai, à propos de ces analyses, que la méthode de M. Gay-Lussac, pour déterminer l'azote, me donna des résultats suffisamment exacts. J'ai pu au

moyen du cuivre métallique très divisé, et par une combustion très ménagée, empêcher entièrement la formation du gaz nitreux. J'ai trouvé aussi fort avantageux le procédé de MM. Dumas et Pelletier pour chasser complètement l'air de l'appareil. Après avoir porté au rouge l'oxide de cuivre qui est devant le mélange, j'échauffai l'extrémité opposée du tube dans une longueur de $\frac{1}{2}$ à 2 pouces.

Le gaz développé en cet endroit, et qui chassait tout l'air atmosphérique de l'appareil, ne fut pas recueilli. La combustion fut ensuite conduite et terminée de la manière ordinaire. Le contrôle exact que j'ai pu employer pour ces corps m'a démontré que toutes les autres méthodes moins simples auraient été superflues.

J'obtins par la combustion du mélam avec de l'oxide de cuivre de l'azote et de l'acide carbonique dans la proportion : : 11 : 12.

Le rapport atomique du carbone à l'azote est donc : : 6 : 11.

J'obtins en outre :

1°	de 0,618 gr. de substance,	0,680 acide carbon.,	0,224 d'eau,
2°	0,639	0,706	0,222

On a donc pour 100 parties les proportions suivantes :

	1°	2°
Carbone......	30,4249	30,5501
Hydrogène....	4,0275	3,8601
Azote........	65,5475	65,5898

Sa composition théorique, calculée au moyen de ces nombres, est :

		En 100 parties.
C^6.....	458,622	30,8116
N^{11}....	973,698	65,4160
H^9....	56,158	3,7724
	1488,478	

Comme on le voit, d'après la manière dont il est préparé, le mélam ne peut contenir d'autres élémens que l'azote, le carbone et l'hydrogène; on obtient les mêmes nombres, si, après la détermination de l'eau et du carbone, on prend l'azote comme complément de la quantité de matière brûlée, sans même déterminer directement le rapport de l'azote à l'acide carbonique.

J'analysai la partie supérieure du résidu de la distillation du sulfocyanure d'ammonium, et j'obtins

$N + CO^2$	N
99	48
92	43,5
101	49

$N : C :: 5,5 : 6$

C'est justement le même rapport que pour le mélam pur; on ne peut donc pas douter de l'identité des deux corps.

Cette composition $C^6\ N^{11}\ H^9$ explique parfaitement la formation du mélam aux dépens du sulfocyanure d'ammonium; de 4 atomes de ce dernier $= C^8\ N^{16}\ S^8$, on obtient les produits suivans :

1 at.	mélam........	$6C + 11N + 9H$
2	sulfure de carbone	$2C + 4S$
5	d'ammoniaque...	$5N + 15H$
4	hydrogène sulfuré	$8H + 4S$
		$8C + 16N + 32H + 8S$

Toutes les expériences m'ont donné une quantité de mélam et de sulfure de carbone très voisine de celle indiquée par le calcul.

La décomposition du mélam par les acides est très singulière. Fait-on bouillir ce corps avec de l'acide nitrique concentré, jusqu'à ce qu'il soit entièrement dissous, on obtient par le refroidissement une quantité de cristaux transparens qui possèdent toutes les propriétés d'un acide. Ce corps cristallisé dans l'acide a tout-à-fait la même forme que l'acide cyanurique anhydre; les cristaux formés dans l'eau ressemblent exactement à ceux de l'acide cyanurique hydraté. L'acide cristallisé dans l'eau a la même proportion d'eau d'hydrate, il donne les mêmes sels que l'acide cyanurique; ces sels comme les acides qui les produisent ont aussi la même composition; en un mot le corps obtenu n'est autre chose que de l'acide cyanurique entièrement pur.

Dans cette décomposition on ne remarque aucun dégagement de gaz nitreux, mais on trouve dans l'acide nitrique une quantité notable d'ammoniaque dont la présence explique clairement la formation de l'acide cyanurique : de tous les acides l'acide nitrique est le seul qui fournisse ce produit.

Un atome de mélam $= C^6 N^{11} H^9$ perd 5 atomes d'a-

zote, qui, combinés à 15 atomes d'hydrogène, forment 5 atomes d'ammoniaque. 6 atomes d'hydrogène se joignent aux 9 atomes contenus dans la substance; ces 6 atomes ne peuvent être donnés que par l'eau de l'acide nitrique, et les 3 atomes d'oxigène qui leur étaient combinés forment avec les 6 atomes de carbone et 6 atomes d'azote (= 3 atomes cyanogène) 3 atomes d'acide cyanique, lequel se change en 2 atomes d'acide cyanurique en se combinant à 3 atomes d'eau (C^3 N^3 H^3 O^3).

2 at.	d'acide cyanurique	$6C + 6N + 6H + 6O$
5	d'ammoniaque...	$5N + 15H$
		$6C + 11N + 21H + 6O$

Les élémens de

1 at.	de mélam.......	$6C + 11N + 9H$
6	d'eau...........	$12H + 6O$
		$6C + 11N + 21H + 6O$

Fondu avec de l'hydrate de potasse, le mélam se comporte exactement comme avec l'acide nitrique, seulement, au lieu d'acide cyanurique, il se forme de l'acide cyanique. La masse se boursouffle vivement, une grande quantité d'ammoniaque se dégage, et, si la quantité de mélam est suffisante, on obtient un cyanate de potasse entièrement neutre, qui fond facilement; la matière fondue coule comme de l'eau, et se prend par le refroidissement en une masse cristalline transparente.

Le mélam impur tel qu'on l'obtient par la distillation du sulfocyanure d'ammonium peut très bien servir pour

se procurer d'une manière prompte et facile une grande quantité de cyanate de potasse ; mais nous examinerons d'autres corps qui se prêtent encore mieux à cette préparation.

Si l'on fait bouillir du mélam pur avec de l'acide muriatique, il se dissout complètement, et la liqueur contient, outre l'ammoniaque, un autre corps que j'examinerai plus tard. L'acide sulfurique étendu agit comme l'acide muriatique, mais l'acide sulfurique concentré forme avec l'ammoniaque un autre produit qui ressemble beaucoup aux précédens, mais qui en diffère pourtant dans sa composition et ses propriétés. Le mélam moins pur, c'est-à-dire le résidu de la distillation du sulfocyanure d'ammonium se comporte avec les acides de la même manière, et on en obtient les mêmes produits ; cependant il ne s'y dissout pas complètement, il reste quelques centièmes d'une matière insoluble ; c'est du mélam altéré par le feu.

On trouvera ici très singulier qu'un seul et même corps traité par trois acides différens, donne sans se combiner à aucun d'eux, trois produits différens ; dans les combinaisons organiques on remarque les mêmes phénomènes, sans qu'on puisse pourtant dans toutes les suivre aussi facilement.

Fait-on bouillir du mélam avec une dissolution de potasse passablement concentrée jusqu'à ce qu'il soit entièrement disparu, et évapore-t-on la dissolution ; on remarque à un certain point la formation dans le liquide de paillettes brillantes dont la quantité augmente encore par le refroidissement.

La liqueur qui surnage ces cristaux retient à peine

une trace de cette substance ; neutralisée par les acides ou par une addition de sel ammoniac ou de carbonate d'ammoniaque, elle donne un précipité blanc épais et gélatineux; c'est un nouveau corps identique, comme nous le verrons, avec la substance formée en traitant le mélam par l'acide muriatique.

Fait-on évaporer encore la dissolution sans la neutraliser ou y ajouter du sel ammoniac; il se forme de longues aiguilles déliées et fines; c'est le même sel de potasse qu'on obtient en traitant par la potasse le mellon ou la substance jaune qui reste après avoir fait rougir le mélam.

Ce sel n'est pas un produit de la décomposition du mélam, puisqu'il se forme seulement lorsqu'on a pris le produit de la distillation du sulfocyanure d'ammonium; il provient de la décomposition de cette partie du résidu qui pendant l'opération a été changée par la chaleur en substance jaune; il se dégage de l'ammoniaque pendant tout le cours de la dissolution.

Le corps cristallin mentionné plus haut, que je nommerai *mélamine*, est une véritable base organique ; c'est la première dont la formation et la naissance se laissent facilement suivre dès l'origine. Elle se distingue des alcalis végétaux en ce que sa faculté à se combiner aux acides ne suit pas la même loi qu'on a démontrée pour les premiers.

Mélamine.

Pour préparer ce corps, on prend le résidu bien lavé de la distillation de 2 livres de sel ammoniac et d'une livre de sulfocyanure de potassium, on y ajoute une dissolution de 2 onces d'hydrate de potasse fondu, dans

3 à 4 livres d'eau, et on entretient le tout en ébullition jusqu'à ce que la liqueur soit entièrement claire; la dissolution complète s'opère ordinairement en trois jours; on peut y parvenir plus promptement en se servant d'une dissolution de potasse plus concentrée; mais une très grande masse de potasse compliquerait sa séparation. Pendant l'ébullition, la couleur du résidu se change en blanc jaunâtre; la liqueur devient comme du lait et sa consistance augmente; de temps en temps on remplace l'eau évaporée par une dissolution de potasse de la même concentration que ci-dessus. Lorsque le liquide est devenu clair, on le filtre et on l'évapore à une chaleur douce jusqu'à ce qu'on remarque la formation des paillettes brillantes. On laisse alors refroidir lentement, on lave les cristaux, et on les purifie entièrement par plusieurs cristallisations.

On obtient de cette manière la mélamine entièrement pure et en cristaux assez gros, incolores, et doués d'un éclat vitreux. Les cristaux sont des octaèdres à base rhombe, dans lesquels les angles des arêtes principales sont d'environ 75° et 115°. On ne doit pas considérer ces angles comme très exacts; car la nature des faces ne permettait pas de les mesurer exactement. Les cristaux sont blancs et peu transparens, ils sont inaltérables à l'air et ne contiennent pas d'eau de cristallisation. Dans l'eau froide la mélamine est peu soluble, l'eau bouillante en dissout davantage facilement; l'éther et l'alcool n'en dissolvent aucune partie. Echauffés, les cristaux décrépitent et se fondent en un liquide transparent qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Par une plus forte chaleur, la substance fondue s'élève

le long des parois du tube sans se sublimer ; s'il en coule sur une place où le verre est rouge, elle est décomposée, il se dégage de l'ammoniaque, et il reste un résidu jaune-citron qui se décompose par une plus forte chaleur en cyanogène et en azote sans laisser aucun résidu.

La mélamine se combine avec tous les acides et forme avec eux des sels bien caractérisés. Ils possèdent tous sans exception une faible réaction acide, mais elle forme des sels doubles basiques qui sont entièrement neutres ; aussi la mélamine et ses sels ne possèdent pas les réactions ordinaires des alcalis végétaux ou de leurs sels. Echauffée avec une dissolution de sel ammoniac, elle dégage de l'ammoniaque en se combinant à l'acide muriatique ; les sulfates et nitrates de cuivre, les sels de zinc, de fer, de manganèse, sont décomposés par une solution de mélamine dans l'eau, et les oxides sont précipités ; ordinairement elle se combine à une portion de l'acide et de la base, et forme un sel double basique. On ne peut donc avoir, d'après cette manière de se comporter, aucun doute sur la classe à laquelle ce corps appartient.

La mélamine ne contient pas d'oxigène ; fondue avec du potassium, elle donne avec dégagement de lumière et d'ammoniaque un sel fusible, soluble dans l'eau, qui possède toutes les propriétés de la combinaison produite au moyen du mellon et du potassium dans les mêmes circonstances. Fondue avec de l'hydrate de potasse, la mélamine donne du cyanate de potasse ; si elle est en excès, on obtient encore du mellonnure de potassium. Dans l'analyse qualitative la mélamine donne un mé-

lange de gaz qui contient de l'azote et de l'acide carbonique dans les proportions suivantes :

$CO^2 + N$	N
127	64
83	41,5
97	49
307	154,5

Ce sont des volumes exactement égaux d'azote et d'acide carbonique.

La proportion qui existe entre la quantité d'azote et celle de carbone suffit, quand on a déterminé l'hydrogène, pour donner exactement la composition de la mélamine ; dans une expérience particulière j'ai encore déterminé son carbone.

1° 1,345 gr. de mélamine ont donné 0,581 gr. d'eau,
2° 0,717 0,314
et 0,738 d'acide carbonique. Ce corps contient donc 4,7997 d'hydrogène.

28,4606	de carbone,
4,8657	d'hydrogène,
66,6736	d'azote.

En se basant sur son poids atomique déterminé au moyen de ses combinaisons avec les acides, la composition théorique de la mélamine est

6 *C*......	458,622	28,7411
12 *N*......	1062,216	66,5674
12 *H*.....	74,877	4,6915
	1595,715	100,000

On remarquera que cette formule peut se simplifier de la manière suivante $C_2 N_4 H_4$. Cette dernière indique justement la composition d'un cyanamide semblable à l'oxamide, mais son inexactitude est prouvée par son poids atomique tel que l'analyse des sels le donne, et par l'existence d'un véritable cyanamide préparé au moyen du chlorure de cyanogène et de l'ammoniaque, dont les propriétés n'ont aucun rapport avec celles de la mélamine.

La mélamine chauffée fortement avec les acides nitrique et sulfurique concentrés est décomposée par ce dernier sans se noircir; les produits de cette réaction sont de l'ammoniaque et un nouveau corps qui reste dissous dans l'acide. Le dernier est la même substance qui se forme par l'action des mêmes acides concentrés sur le mélam, et dont j'ai déjà parlé.

Les acides étendus se combinent à la mélamine sans l'altérer. La mélamine possède pour l'acide sulfurique une assez grande affinité ; la présence d'une quantité très faible d'acide libre est aussitôt indiquée par la formation d'un précipité cristallin, copieux et très peu soluble dans l'eau froide, mais plus soluble dans l'eau chaude, et qui par le refroidissement cristallise en courtes aiguilles fines.

On obtient facilement du nitrate de mélamine si l'on ajoute à une dissolution chaude de mélamine dans l'eau de l'acide nitrique, jusqu'à ce que le liquide soit fortement acide ; le sel refroidi se prend en une masse composée de longues aiguilles soyeuses, il est inaltérable à l'air ; il peut être dissous et cristallisé de nouveau sans subir une décomposition. Par la combustion ce sel donne

de l'acide carbonique et de l'azote dans la proportion : : 6 : 7 ; il contient donc 14 atomes d'azote.

L'oxalate de mélamine est encore moins soluble dans l'eau que le nitrate ; j'ai soumis ce sel à l'analyse ; il a donné de l'acide carbonique et de l'azote dans la proportion : : 8 : 6. Comparé au produit de la combustion du nitrate de mélamine, le résultat de cette analyse donne une complète certitude sur son poids atomique. Dans l'oxalate de mélamine, outre les 6 atomes de carbone de la base, il s'en trouve encore deux pour l'acide oxalique ; la proportion d'azote est au contraire restée la même ; dans le nitrate de mélamine l'azote a été augmenté d'un volume de ce gaz provenant de l'acide nitrique.

0,972 d'oxalate de mélamine m'ont donné 0,327 d'eau et 0,985 d'acide carbonique.

Ce qui donne, en s'appuyant sur la détermination d'azote mentionnée plus haut,

Carbone........	28,0206
Azote...........	48,6739
Hydrogène......	3,9379
Oxigène	19,5676

Le calcul donne la composition théorique suivante :

			Pour 100 parties.
8 at.	*C*.....	611,496	28,296
12	*N*.....	1062,216	49,1538
14	*H*.....	87,357	4,0424
4	*O*.....	400,000	18,5070
		2161,069	

ou bien le sel est formé de

1 at. mélamine	$6C + 12N + 12H$		$= 1595,715$
1 d'acide oxalique	$2C$	$+ 3O$	$= 452,875$
1 d'eau.........		$2H + 1O$	$= 112,479$
	$8C + 12N + 14H + 4O$		$= 2161,069$

L'acétate de mélamine est très soluble dans l'eau et cristallise en larges lamelles rectangulaires flexibles.

Le phosphate de mélamine est facilement soluble dans l'eau bouillante; si la dissolution est assez concentrée, elle se prend par le refroidissement en une masse solide blanche formée d'aiguilles groupées concentriquement.

Le formiate de mélamine est facile à dissoudre et à faire cristalliser. J'ai dit que les sels des oxides métalliques sont décomposés par une dissolution de mélamine, et que l'oxide précipité forme avec une partie de l'acide et de la base organique une combinaison double. Ajoute-t-on une dissolution chaude de mélamine à du nitrate d'argent, il se forme aussitôt un précipité blanc cristallin qui augmente par le refroidissement; on peut le faire cristalliser sans qu'il subisse d'altération ; son analyse a entièrement prouvé l'exactitude de la composition de la mélamine.

Le sel donna par la combustion un mélange de gaz qui renferme sur 13 vol. 6 vol. d'acide carbonique et 7 vol. d'azote ; il est donc exactement composé comme le nitrate de mélamine : en outre 0,8315 gr. du sel ont livré 0,3065 d'argent métallique, et 1,035 gr. ont donné 0,458 d'acide carbonique, 0,188 d'eau.

Ce sel basique double contient donc en 100 parties

Carbone........	12,2357
Azote..........	33,0639
Hydrogène......	2,0182
Oxigène........	13,0940
Oxide d'argent...	38,5882

Sa composition théorique est donc

			En 100 parties.
6 at.	C....	458,622	12,3143
14	N....	1239,252	33,2747
12	H....	74,877	2,0104
5	O....	500,000	13,4253
1	$Ag\,O$.	1451,607	38,9753
		3724,358	

égale

1 at. mélamine..	$6C + 12N + 12H$			= 1595,715
1 acide nitriq.	$2N$	$+ 5O$		= 677,036
1 oxide d'arg.			$Ag\,O$	= 1451,607

$$6C + 14N + 12H + 5O + Ag\,O = 3724,358$$

Comme l'analyse de l'oxalate de mélamine le prouve, les sels de ces bases qui sont formés par les oxacides contiennent, comme les sels d'ammoniaque, une certaine quantité d'eau; mais cette eau manque dans les sels doubles basiques, et nous la voyons remplacée par une quantité équivalente d'un oxide métallique.

La manière dont la mélamine est décomposée par les acides auxquels elle cède de l'ammoniaque, rend toute naturelle cette question : ne serait-ce pas une combinaison d'ammoniaque ? Mais on ne peut avec l'ammoniaque

et le produit qui est formé à côté de lui, recomposer la mélamine; en outre elle se forme dans une liqueur très alcaline, se dissout plus facilement dans une dissolution de potasse que dans l'eau, et y cristallise sans le moindre changement de nature. L'ammoniaque, telle que nous la connaissons, n'est donc pas contenu dans ce corps.

Amméline.

L'autre produit, formé en même temps que la mélamine par la dissolution du mélam dans la potasse caustique, y reste dissous; on l'en sépare facilement en saturant l'alcali avec un acide, ou mieux avec l'acide acétique, car un excès des acides minéraux dissout ce corps; l'acide carbonique, le carbonate d'ammoniaque et une dissolution de sel ammoniac le précipitent également de sa dissolution dans un alcali.

On obtient un précipité blanc très volumineux, qui n'est pas du tout cristallin, et qu'on lave et dissout ensuite dans l'acide nitrique; la dissolution concentrée par l'évaporation donne de longs prismes quadrangulaires incolores ou un peu jaunes, desquels on peut séparer le corps bien pur, si après avoir dissous les cristaux dans de l'eau à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'acide nitrique, on précipite par de l'ammoniaque caustique ou du carbonate d'ammoniaque.

Ce nouveau corps, que je veux nommer *amméline*, lorsqu'il est bien lavé et séché, est d'un blanc éclatant, cristallin lorsqu'on l'a précipité par l'ammoniaque; il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais soluble dans les alcalis caustiques fixes et la plupart des acides.

Echauffé il donne un sublimé cristallin, de l'ammoniaque; il devient jaune-citron, et, si l'on continue à l'échauffer, il se transforme, comme tous les corps que j'ai décrits auparavant, en cyanogène et en azote, sans laisser de résidu.

Ce corps se comporte envers les acides comme base, mais ses propriétés basiques sont moins caractérisées que celles de la mélamine; il forme avec les principaux acides des sels qui cristallisent parfaitement, mais ces sels sont décomposés partiellement par l'eau; il se dissout une combinaison acide, et il reste de l'amméline sous la forme d'une poussière blanche; cette substance ne décompose pas par l'ébullition les sels d'ammoniaque, mais elle forme, avec beaucoup d'autres sels, des sels doubles basiques semblables aux sels doubles de la mélamine.

En brûlant l'amméline avec de l'oxide de cuivre on obtient un mélange de gaz, dont 11 vol. contiennent 6 vol. d'acide carbonique et 5 vol. d'azote.

Pour les analyses suivantes j'ai pris une portion d'amméline précipitée de la dissolution dans l'acide nitrique par l'ammoniaque, et une autre précipitée par le carbonate de soude.

L'amméline précipitée par l'ammoniaque possède un éclat soyeux qui la distingue de l'autre; mais l'analyse démontre que les deux produits ont la même composition.

I.	0,761 gr. d'amméline ont donné	0,788 acide carbon. et	0,272 d'eau.
II.	1,223	1,259	0,437
III.	0,604	0,618	0,216

En 100 parties :

I.	II.	III.	
28,6317	28,4647	28,2916	carbone,
55,2617	54,9393	54,6052	azote,
3,9713	3,9701	3,9735	hydrogène,
12,1351	12,6259	13,1297	oxigène.

De ces nombres on tire la formule suivante :

			En 100 parties.
6 at.	*C*	458,622	28,5532
10	*N*	885,180	55,1102
10	*H*	62,398	3,8848
2	*O*	200,000	12,4517
		1606,200	

L'amméline de la troisième analyse était préparée en dissolvant dans l'acide muriatique le mélam impur, résidu de la distillation du sulfocyanure de potassium, et en précipitant par l'ammoniaque. Le nitrate d'amméline est, comme je l'ai dit, décomposé en partie par l'eau ; la dissolution est acide, et elle donne par l'évaporation le même sel qu'auparavant, et ce sel est décomposé de la même manière en sel acide et en amméline. Chaque fois qu'on veut faire cristalliser de nouveau on doit donc ajouter à la dissolution quelques gouttes d'acide nitrique. On peut dissoudre l'amméline ou son nitrate dans l'acide nitrique concentré, faire bouillir et évaporer, sans que le corps éprouve d'altération ; échauffé à l'état sec le nitrate d'amméline est facilement décomposé ; on obtient de l'acide nitrique, du nitrate d'ammoniaque, ou les produits de sa décomposition, de l'oxi-

dule d'azote et de l'eau, et il reste un corps blanc qui se dissout facilement dans les acides sans former de sels avec eux.

Le nitrate d'amméline donne, par la combustion, de l'azote et de l'acide carbonique en volumes égaux,

I.	0,3645 gr. de nitrate d'ammel. ont donné	0,107 d'eau,	0,252 acide carb.
II.	1,770	0,501	0,738

Par conséquent pour 100 parties :

19,11639	18,9181	carbone,
44,2755	43,8163	azote,
3,2616	3,1449	hydrogène,
33,3466	34,1207	oxigène.

Ce qui donne la composition théorique suivante :

6 at.	*C*....	458,622	19,1435
12	*N*....	1062,216	44,3384
12	*H*....	74,877	3,1672
8	*O*....	800,000	33,3509
		2395,715	

ou bien

1 at.	d'ammeline..	$6C + 10N + 10H + 2O =$	1606,200
1	d'acide nitriq.	$2N + 5O =$	677,036
1	d'eau........	$2H + 1O =$	112,479
		$6C + 12N + 12H + 8O =$	2395,715

Le nitrate d'amméline donne avec le nitrate d'argent un précipité de la même nature que celui produit par la mélamine ; il est blanc, cristallin, ne perd pas d'eau quand on le sèche, et donne, par la combustion, de l'a-

zote et de l'acide carbonique en mêmes volumes que le nitrate simple.

0,746 gr. ont donné	0,259	d'argent métallique,
1,211	0,431	

0,799 gr. ont donné 0,127 d'eau et 0,367 d'acide carbonique; le sel double basique contient donc

12,7016	carbone,
29,4159	d'azote,
1,7660	hydrogène,
17,9865	oxigène,
38,1300	oxide d'argent.

Sa composition théorique, calculée d'après ces nombres, est

			Pour 100 parties.
6 at.	C....	458,622	12,2796
12	N....	1062,216	28,4410
10	H....	62,398	1,6707
7	O....	700,000	18,7426
1	AgO.	1451,607	38,8670
		3734,843	

ou bien

1 at. d'ammeline...	$6C + 10N + 10H + 2O$	= 1606,200
1 d'acide nitrique	$2N + 5O$	= 677,036
1 d'oxide d'argent	AgO	= 1451,607
	$6C + 12N + 10H + 7O + AgO$	= 3734,843

Connaissant la composition de la mélamine et de l'amméline, il est facile d'expliquer leur formation dans la décomposition du mélam. De 2 atomes de mélam et

des élémens de 2 atomes d'eau, il résulte 1 atome de mélamine et 1 atome d'amméline.

1 at. mélamine...	$6\,C + 12\,N + 12\,H$
1 amméline...	$6\,C + 10\,N + 10\,H + 2\,O$
	$12\,C + 22\,N + 22\,H + 2\,O$
= { 2 at. mélam.	$12\,C + 22\,N + 18\,H$
d'eau.	$4\,H + 2\,O$
	$12\,C + 22\,N + 22\,H + 2\,O$

En faisant bouillir du mélam avec de l'acide hydrochlorique, il se produit de l'ammeline et de l'ammoniaque par le concours de deux atomes d'eau. On a :

1 at. mélam	$6C + 11N + 9H$
2 d'eau.............	$4H + 2O$
	$6C + 11N + 13H + 4O$
retranchant 1 at. d'ammon.	$1N + 3H$
il reste 1 at. amméline....	$6C + 10N + 10H + 2O$

Fait-on fondre ensemble de l'amméline sèche et de l'hydrate de potasse, la masse se boursouffle fortement, il se dégage de l'ammoniaque et de la vapeur d'eau; lorsque cette réaction a cessé, on a un liquide transparent très fluide qui se prend par le refroidissement en une masse blanche cristalline. Ce sel est du cyanate de potasse pur; si l'on a ajouté à la potasse fondue un petit excès d'amméline, le sel est en même temps entièrement neutre; il se dissout facilement dans l'eau.

La dissolution est décomposée par les acides de la manière connue; par l'évaporation, il se dégage de l'ammo-

niaque, et il reste du carbonate de potasse. Par surcroît de précaution j'ai fait cristalliser le sel de potasse dans l'alcool, j'ai décomposé les cristaux par le nitrate d'argent et déterminé la quantité d'argent contenue dans le précipité blanc formé.

0,822 gr. de ce sel sec ont laissé 0,592 d'argent. C'est pourquoi sa composition est identique avec celle du cyanate d'argent.

On peut facilement expliquer la formation de l'acide cyanique par la décomposition de l'amméline fondue avec la potasse. Par le concours de deux atomes d'eau, l'atome d'amméline produit 3 atomes d'acide cyanique et 4 atomes d'ammoniaque.

1 at. d'amméline........	$6C + 10N + 10H + 2O$
1 d'eau............	$2H + 1O$
	$6C + 10N + 12H + 3O$
Retranch. 4 at. d'ammon.	$4N + 12H$
	$6C + 6N + 3O$

Ammélide.

Si l'on ajoute de l'alcool à une dissolution de mélam ou de mélamine dans l'acide sulfurique concentré, on obtient un précipité blanc épais; le simple lavage avec de l'eau suffit pour le priver de tout acide. Dans l'acide sulfurique on trouve de l'ammoniaque. On obtient ce même corps si l'on échauffe le nitrate d'amméline jusqu'au point où la masse molle et pâteuse redevient solide.

Il est de même formé si l'on fait bouillir de la mélamine dans l'acide nitrique concentré jusqu'à ce qu'elle soit entièrement dissoute.

Fait-on bouillir le mélam impur avec de l'acide sulfurique étendu, il se dissout, et en évaporant doucement on obtient des cristaux de sulfate d'ammélinequi, si l'on continue à concentrer ou à faire bouillir, se redissolvent et se décomposent ; le nouveau corps se forme, et en même temps de l'ammoniaque ; on peut précipiter ce corps dans l'une de ces dissolutions au moyen des carbonates alcalins ou de l'alcool ; dans ses propriétés physiques il ressemble entièrement au précédent. C'est une poudre blanche, mais qui ne possède plus aucune propriété basique ; elle se dissout à la vérité facilement dans les acides, et l'on obtient, surtout si la dissolution a eu lieu dans l'acide nitrique, des cristaux ; mais l'alcool et l'eau leur enlèvent entièrement leur acide ; sa composition est de plus différente de celle de l'ammé-line.

Brûlé avec de l'oxide de cuivre, ce corps, que je nommerai *ammélide*, donne de l'acide carbonique et de l'azote dans les proportions suivantes : : 6 : 4, 5 ; en proportions atomiques : : 6 : 9. J'ai obtenu en outre :

I. Avec 0,8496 d'ammélide préparée au moyen de la mélamine et de l'acide nitrique 0,848 gr. d'acide carbonique, et 0,274 d'eau ;

II. 0,584 d'ammélide obtenue au moyen du mélam et de l'acide sulfurique m'ont donné 0,580 d'acide carbonique et 0,190 d'eau ;

III. 0,4915 gr. d'ammélide préparée par la décompo-

sition du nitrate d'amméline m'ont donné 0,490 acide carbonique et 0,161 d'eau.

Ces analyses donnent, pour 100 parties,

I.	II.	III.	
27,5985	27,4613	27,5661	carbone,
47,9431	47,7024	47,8845	azote,
3,5833	3,6149	3,6396	hydrogène,
20,8761	21,2214	20,9098	oxigène.

Calculant de là la composition théorique, on trouve :

			En 100 parties.
6 at.	*C*.....	458,622	28,4444
9	*N*.....	706,662	49,4102
9	*H*	57,058	8,5388
3	*O*.....	300,000	18,6066
		1612,342	

Par le concours d'un atome d'eau, l'amméline est décomposée par l'acide sulfurique concentré; il se forme de l'ammélide et de l'ammoniaque qui restent combinées à l'acide.

1 at. d'amméline........	$6C + 10N + 10H + 2O$
1 d'eau.............	$3H + 1O$
	$6C + 10N + 12H + 3O$
Retranch. 1 at. d'ammon.	$1N + 3H$
1 ammélide.........	$6C + 9N + 9H + 3O$

La production de l'ammélide par la décomposition du mélam ou de la mélamine a lieu de la même manière; on se l'expliquera facilement.

La formule précédente simplifiée se rapproche de celles de combinaisons connues; exprimée par $C_2 + N_3 + H_3 + O$, elle représente un cyanate acide d'ammoniaque anhydre, ou bien de l'urée qui a perdu toute son eau et la moitié de son ammoniaque. Ce rapprochement ne consiste cependant que dans la comparaison des formules ; si on fond ce corps avec de l'hydrate de potasse, on obtient du cyanate de potasse et de l'ammoniaque sans que l'eau de l'hydrate de potasse coopère à la formation de l'acide cyanique, comme cela a lieu pour l'amméline.

On remarque dans les différentes transformations qu'éprouve la mélamine que ses propriétés basiques diminuent en raison de l'oxigène qu'elle prend; nous voyons dans les bases végétales quelque chose d'analogue. La narcotine et la solanine, et d'autres dont les propriétés basiques ne sont pas très caractérisées, se distinguent des bases plus fortes par une plus grande proportion d'oxigène.

Acide cyanilique.

Si on lave avec soin le corps jaune pulvérulent qu'on obtient par la décomposition du sulfocyanure de potassium par le chlore, à la voie sèche, et qui est mêlé à du chlorure de potassium, et si on le fait ensuite bouillir avec de l'acide nitrique, il se dissout peu à peu et la dissolution refroidie donne des cristaux incolores et transparens qui sont de l'acide cyanilique pur; ce sont des octaèdres à base carrée.

Pour accélérer la décomposition du sulfocyanure de

potassium, j'ai trouvé avantageux de le mêler à deux fois son poids de sel marin bien pulvérisé, afin de présenter une plus grande surface à l'action du chlore. On doit éviter d'amener le sulfocyanure de potassium au point de fusion, car dans ce cas la décomposition n'est pas complète et la réaction est très violente; il est bon de placer au commencement la cornue dans un bain de chlorure de calcium, et de ne donner un feu vif que vers la fin de l'opération.

Au commencement, il distille du chlorure de soufre; à la fin, lorsque la chaleur a été portée au rouge, on voit de longues aiguilles de chlorure de cyanogène se déposer dans le col de la cornue.

Le résidu jaune est lavé avec soin, puis dissous, soit sec soit humide, dans de l'acide nitrique concentré ou étendu. Il se dégage au commencement du gaz nitreux formé sans aucun doute par l'oxidation du soufre qui est resté mélangé au corps jaune. Pendant que la dissolution s'opère, on observe une effervescence continuelle. A-t-on pris de l'acide nitrique concentré, tout le corps se dissout peu à peu, il devient toujours d'un jaune plus clair, et enfin blanc; si l'on emploie de l'acide nitrique étendu, il se transforme en paillettes blanches et nacrées, qui se dissolvent entièrement par l'addition de l'eau.

Les cristaux obtenus par le refroidissement de la dissolution acide sont lavés pour enlever tout l'acide; on les dissout ensuite dans de l'eau pure et on laisse la dissolution refroidir lentement.

On obtient le nouvel acide en larges feuilles qui ont un éclat métallique ou nacré; il est plus facilement so-

luble dans l'eau froide que l'acide cyanurique, de sorte qu'en faisant évaporer l'eau-mère on en obtient une nouvelle portion; les cristaux contiennent de l'eau de cristallisation qu'ils perdent avec facilité et complètement dans l'air chaud. L'acide anhydre soumis à la distillation sèche fournit le même produit que l'acide cyanurique dans les mêmes circonstances, savoir, de l'acide cyanique hydraté, qui se change promptement en un corps blanc connu, en acide cyanurique insoluble; la distillation ne laisse point de résidu.

L'analyse a prouvé qu'il a une composition atomique entièrement semblable à celle de l'acide cyanurique; l'acide cyanilique perd par une dessication complète 21 p. c. d'eau de cristallisation; justement la même quantité que contient l'acide cyanurique hydraté. Brûlé avec de l'oxide de cuivre, il donne un mélange de gaz dont 3 vol. renferment 1 vol. d'azote et 2 d'acide carbonique.

Pour déterminer le poids atomique de l'acide, j'en neutralisai une portion avec de l'ammoniaque, et je précipitai par le nitrate d'argent. Le précipité blanc et épais, bien desséché, est sous la forme d'une poudre non cristalline.

0,933 de ce cyanilate d'argent m'ont donné 0,545 de chlorure d'argent.

0,582 laissèrent, après avoir été chauffés au rouge, 0,264 d'argent métallique.

D'après la première analyse le poids de l'atome de l'acide est 1620,07, d'après l'autre 1626,0.

Le poids de l'atome de l'acide cyanurique est 813,585;

on remarquera que le poids atomique de l'acide cyanilique est juste le double.

I. 0,370 gr. d'acide séché m'ont donné 0,381 d'acide carbonique et 0,085 d'eau.

II. 0,7995 de cyanilate d'argent ont donné 0,093 d'eau et 0,447 d'acide carbonique.

L'acide consiste par conséquent pour 100 parties en

I.	II.	
28,479	29,03	carbone,
2,543	2,44	hydrogène,
32,732	32,86	azote,
36,246	35,67	oxigène,

S'appuyant sur le poids atomique trouvé au moyen du sel d'argent, on peut calculer la composition théorique suivante :

			Pour 100 parties.
6 at.	*C*.....	458,622	28,1854
6	*H*.....	37,488	2,3008
6	*N*.....	531,108	32,6401
6	*O*.....	600,000	36,8746
1 at. d'acide cyanilique..		1627,1688	

Le corps jaune d'où provient l'acide cyanilique, est une combinaison de 6 *C* + 8 *N*. Traité par l'acide nitrique, il donne de l'acide cyanilique, et on trouve dans l'acide nitrique une certaine quantité d'ammoniaque; cette dernière est formée d'une partie de l'azote de la substance et de l'hydrogène de l'eau de l'acide nitrique; dans un atome du corps jaune = 6 *C* + 8 *N* et 6 atomes d'eau

$= 6\,O + 12\,H$, nous avons juste les élémens d'un cyanilate d'ammoniaque neutre,

1 at.	d'acide cyanilique.	$6\,C + 6\,N + 6\,H + 6\,O$
2	d'ammoniaque....	$2\,N + 6\,H$
		$6\,C + 8\,N + 12\,H + 6\,O$

Si une partie du corps jaune est entièrement décomposée par l'acide nitrique, ce qui est vraisemblable, puisqu'on obtient moins d'acide qu'on ne devrait en recueillir, il ne semble pas moins certain que, dans la portion qui donne l'acide cyanilique, la décomposition a lieu selon la formule donnée, quoiqu'on ne voie pas ici pourquoi l'acide nitrique et non tout autre donne lieu à sa formation.

Cette complète similitude dans les propriétés des acides cyanurique et cyanilique permet de croire que le mélange d'une autre substance est peut-être la seule cause de la différence de leurs propriétés physiques. Il n'y a pas grand'chose à objecter contre cette opinion; on a fait la même supposition pour expliquer les combinaisons isomériques. Je crois pourtant que l'analyse aurait indiqué la présence d'une autre substance mêlée en quantité un peu notable, puisque les légères différences qu'on remarque entre les nombres théoriques et les nombres obtenus sont des fautes ordinaires d'observation.

Un de ces deux acides, l'acide cyanilique, est très souvent transformé en acide cyanurique. Le fait-on dissoudre dans de l'acide sulfurique concentré, ajoute-t-on de l'eau et fait-on cristalliser dans de l'eau l'acide précipité, on voit qu'il a entièrement perdu sa première

forme et qu'il est changé en acide cyanurique. On obtient très souvent dans la préparation les deux acides ensemble, mais leur inégale solubilité facilite beaucoup leur séparation. L'acide cyanurique cristallise le premier. Sépare-t-on la liqueur des cristaux dès qu'il commence à se former des paillettes nacrées, la liqueur après un complet refroidissement se prend presque tout entière en une masse brillante et feuilletée, qui se laisse dissoudre et cristalliser de nouveau sans changer de forme.

L'acide cyanilique ne peut pas contenir d'ammoniaque, du moins la chaux n'indique pas sa présence. J'ai aussi essayé en vain en ajoutant de l'ammoniaque dans toutes les proportions possibles à de l'acide cyanurique, de produire une substance analogue à l'acide cyanilique. Tous les cyanurates et les cyanilates sont décomposés s'ils cristallisent dans une liqueur acide; les bases restent dissoutes, et les cristaux qu'on obtient sont de l'acide cyanurique ou de l'acide cyanilique pur; au moins les sels que ces acides forment avec les alcalis et les terres alcalines se comportent-ils de cette façon. Comme l'acide cyanilique dans sa préparation cristallise dans une dissolution très acide, ordinairement dans de l'acide nitrique cencentré, il ne peut contenir aucune base. Le poids atomique de l'acide cyanilique ne peut donner aucune preuve positive, puisque, en précipitant le nitrate d'argent par le cyanilate de potasse, j'ai obtenu un précipité qui avait juste la même composition que le cyanurate d'argent, de telle sorte qu'il semblerait que les alcalis peuvent opérer de même la transformation de l'acide cyanilique en acide cyanurique.

Je dois laisser à d'autres chimistes à décider cette question ; en tout cas la formation de l'acide cyanurique dans ces circonstances est déjà un fait assez remarquable. Outre que par ce procédé on se procure plus commodément et plus facilement de l'acide cyanurique qu'au moyen de l'urée, ce fait me semble prouver que la formation d'un même corps ne tient pas toujours à l'existence d'un radical particulier, mais à un concours de circonstances qui ne lui soient pas défavorables.

Chloride de cyanogène.

Pendant la décomposition du sulfocyanure de potassium par le chlore à la voie sèche, il distille, outre le chlorure de soufre, du chloride de cyanogène, qui, vers la fin de l'opération lorsqu'on augmente le feu, se dépose dans le col de la cornue en longues aiguilles transparentes. Dans le chlorure de soufre se trouve dissoute une seconde portion de ce corps; on obtient en tout 4 à 5 pour 100 de chloride de cyanogène.

D'après les faits connus jusqu'ici, la formation de l'acide cyanurique à l'aide du chloride de cyanogène est tout-à-fait inexplicable. La composition du chloride de cyanogène ne se prêtait à aucune des suppositions formées. J'ai saisi avec empressement l'occasion que me présentait une portion assez forte de chloride de cyanogène pour faire quelques expériences analytiques sur sa composition.

La liaison est, comme on verra, très simple; et cet exemple montre encore que les anomalies apparentes dans les phénomènes ne tiennent qu'à l'imperfection de

nos moyens d'observation. Le chloride de cyanogène préparé d'après le procédé que j'ai indiqué est mêlé à un peu de chlorure de soufre, dont on le sépare entièrement si on le sublime encore une fois dans un vase à travers lequel on fait passer un courant de chlore sec.

On obtient de cette manière le chlorure de cyanogène en feuilles et en aiguilles très brillantes qui possèdent une odeur très marquée d'excrémens de souris. Je n'ai déterminé ni son point de fusion ni son point d'ébullition; mais les notions que nous a données sur ces deux points le chimiste qui a découvert ce corps m'ont semblé fort exactes.

Pour déterminer la quantité de chlore je fis dissoudre le chloride de cyanogène dans l'alcool; j'ajoutai de l'ammoniaque et je fis bouillir la liqueur à laquelle j'avais ajouté une grande quantité d'eau jusqu'à ce que tout l'esprit de vin se fût volatilisé; j'ajoutai ensuite de l'acide nitrique en excès, et je précipitai par le nitrate d'argent.

L'ammoniaque liquide seule sans emploi de l'alcool ne peut servir dans cette analyse; car le chloride de cyanogène se décompose avec l'ammoniaque d'une façon toute différente; il se forme une nouvelle combinaison, blanche et très difficilement soluble, qui contient du chlore que l'ammoniaque ne peut lui enlever.

I. 0,837 gr. de chloride de cyanogène ont donné 1,930 de chlorure d'arg.
II. 0,644 1,487

Le chloride de cyanogène consiste donc pour 100 parties, en :

I.	II	
56,8817	56,9409	chlore,
43,1183	43,0591	cyanogène.

C'est précisément une combinaison d'atomes égaux de chlore et de cyanogène :

			En 100 parties.
3 at.	chlore.....	663,975	57,03
3	cyanogène..	494,865	42,97
		1158,340	

La différence de ces nombres d'avec ceux des analyses connues est tellement grande que j'ai dû considérer cette détermination du chlore avec méfiance.

Quand on décompose le chloride de cyanogène dissous dans l'alcool par l'ammoniaque, on obtient un cyanurate d'ammoniaque et du sel ammoniac, tous les deux précipitant le nitrate d'argent; mais le cyanurate d'argent est facilement soluble dans l'acide nitrique, et on peut le séparer complètement par un excès de cet acide du chlorure d'argent.

J'ai donc neutralisé avec précaution par l'ammoniaque la liqueur acide séparée du chlorure d'argent, lavé le précipité de cyanurate d'argent et l'ai tranformé en chlorure. 0,837 gr. de chlorure de cyanogène m'ont donné 0,858 de chlorure d'argent; le chlore d'une même quantité de chloride de cyanogène eût donné 1,930 de chlorure d'argent. On voit d'après cela qu'on ne trouve dans le chlorure d'argent obtenu au moyen du cyanurate d'argent que les $\frac{8}{9}$ de ce que le calcul indique. Vraisemblablement il s'est précipité ici pendant la neutralisation

par l'ammoniaque une portion de cyanurate acide d'argent qui a diminué la quantité de chlorure d'argent.

La combustion avec l'oxide de cuivre des combinaisons de carbone, si elles contiennent du chlore, ne donne aucun résultat exact ; à plus forte raison celle d'un corps qui outre le chlore contient encore de l'azote ; la quantité de gaz nitreux qui se forme toujours dans ces combustions est très forte, et les analyses perdent beaucoup en exactitude. Si les premières analyses du chlorure de cyanogène que l'auteur de la découverte a faites d'après cette méthode, donnent $\frac{1}{5}$ de carbone et d'azote de plus que la composition supposée (2 atomes de chlore et 1 atome de cyanogène) n'en indique, on doit déjà voir combien ces déterminations sont incertaines.

La détermination directe de l'acide cyanurique ne m'a offert aucune difficulté ; car pour décomposer le chlorure de cyanogène par l'eau on n'a pas besoin de faire bouillir. Si on l'échauffe quelque temps avec de l'eau à 50, 60 degrés, on le voit peu à peu disparaître entièrement, sans qu'il se dégage aucun gaz ; par le refroidissement de la dissolution l'acide cyanurique se dépose presque entièrement en cristaux réguliers qui contiennent de l'eau.

J'ai fait cette expérience avec une quantité pesée de chloride de cyanogène dans un vase fermé. Aussitôt que tout le chloride de cyanogène eut disparu, j'évaporai à siccité et j'échauffai fortement les cristaux brillans d'acide cyanurique jusqu'à ce qu'ils ne perdissent plus rien en poids.

0,952 gr. de chloride de cyanogène décomposés de cette façon ont donné 0,673 gr. d'acide cyanurique.

100 parties de chlorure de cyanogène me donnèrent 70,69 d'acide cyanurique ; mais cette quantité d'acide cyanurique contient 42,997 de cyanogène ; l'expérience a donc donné pour 100 parties de chloride de cyanogène.

Chlore.........	56,01
Cyanogène......	42,99
	99,00

Si le chloride de cyanogène renferme des atomes égaux de chlore et de cyanogène, c'est-à-dire $Cy^3\ Cl^3$, 1158,840 de chlorure de cyanogène donneront 813,585 d'acide cyanurique, ou bien 100 parties donneront 70,24 d'acide cyanurique ; j'ai obtenu 70,69 d'acide : je crois donc qu'avec l'accord qui existe entre les nombres trouvés et ceux du calcul cette composition du chloride de cyanogène n'a pas besoin d'être appuyée par d'autres preuves.

On connaît encore une autre combinaison du chlore avec le cyanogène qui, à la température ordinaire, est gazeuse et est composée d'après la proportion de ses atomes comme celle que je viens de décrire. J'ai admis que cette dernière est formée de 3 atomes de cyanogène et 3 atomes de chlore, et j'ai regardé comme la raison la plus décisive de l'exactitude de cette supposition, la formation de l'acide cyanurique même qui contient également 3 atomes de cyanogène. Il est vrai qu'on doit donner aux formules pour la composition d'un corps l'expression la plus simple possible, mais la formule $Cy + Cl$ conduirait sinon à une impossibilité, du moins à une invraisemblance ; on n'a d'ailleurs aucune raison

pour regarder comme plus juste la formule *Cy Cl* ou celle $Cy^2\ Cl^2$; l'action du chlorure de cyanogène sur l'ammoniaque me semble parler contre cette dernière.

Si l'on distille le chlorure de soufre obtenu par la décomposition du sulfocyanure de potassium au moyen du chlore, il cristallise dans le reste du chlorure de soufre, lorsque la moitié est passée, une quantité de chlorure de cyanogène; maintenant, tout en continuant la distillation et pour faciliter la volatilisation du chlorure de soufre, fait-on passer un courant de chlore sec, le chlorure de cyanogène se sublime et il reste dans la cornue une liqueur jaune transparente, dont le point d'ébullition est au moins aussi élevé que celui de l'acide sulfurique concentré. L'odeur forte et insupportable de ce corps, dont les vapeurs attaquent vivement les yeux, m'a empêché de le soumettre à quelques expériences; et comme le corps jaune resté dans la cornue contient plus d'azote que le cyanogène, ce nouveau produit liquide doit sûrement contenir une plus forte proportion de carbone.

Le chlorure de cyanogène se dissout dans l'alcool absolu sans l'altérer; l'alcool ordinaire en prend aussi facilement, mais peu de temps après la dissolution s'échauffe vivement; il se dégage des vapeurs d'acide hydrochlorique, et on voit une quantité de cubes brillans d'acide cyanurique se précipiter au fond du vase.

Cyanamide.

Si on arrose d'ammoniaque le chlorure de cyanogène cristallisé et qu'on échauffe doucement, il perd son as-

pect cristallin et se réduit en une poudre blanche. Ce corps est soluble en petite quantité dans l'eau bouillante; par le refroidissement il se précipite en flocons blancs.

On obtient de même cette substance si on fait passer de l'ammoniaque gazeuse sur du chlorure de cyanogène pulvérisé et placé dans un tube horizontal. Il y a décomposition mutuelle au commencement avec un dégagement de chaleur; on chauffe vers la fin de l'opération pour rendre la décomposition complète. On obtient une poudre blanche ou un peu jaunâtre qu'on sépare complètement du sel ammoniac par le lavage avec de l'eau froide.

C'est un cyanamide, mais il diffère des autres amides par sa composition, car il contient du chlore qu'on ne peut enlever ni en lavant avec de l'eau ni en le faisant bouillir avec de l'ammoniaque caustique. La manière dont il se comporte lorsqu'il est chauffé à sec lui donne quelque ressemblance avec l'amméline et la mélamine; il se sublime une substance cristalline, dans laquelle tout le chlore est contenu, et il reste un résidu jaune-citron, qui se décompose, quand on le fait rougir, en cyanogène et en azote.

L'action du cyanamide sur la potasse caustique est aussi remarquable; il se dissout avec dégagement d'ammoniaque, mais pourtant avec difficulté. Sature-t-on la dissolution bien claire avec de l'acide acétique, il ne cristallise pas de cyanurate acide de potasse comme on devait s'y attendre, mais il se précipite un corps blanc floconneux, qui, comme le dégagement d'ammoniaque le prouve, doit avoir une autre composition que le cyanamide.

Le cyanamide donne par la combustion un mélange de gaz qui contient de l'azote et du carbone dans les proportions suivantes :

$N + CO^2$	N
86	38
80	35
97,5	44
110	49

0,527 gr. de cyanamide ont donné, en outre, 0,156 d'eau et 0,551 d'acide carbonique.

La proportion de l'azote au carbone connue, celle de l'hydrogène au carbone déterminée, le chlore doit se donner comme complément de la quantité analysée; mais la formule qu'on peut calculer d'après ces données nous indique seulement, comme on voit, qu'on a ici un mélange de deux combinaisons.

Je remarquai aussi que les parois intérieures d'une cloche sous laquelle on avait échauffé du cyanamide à 120 et 130 degrés s'étaient couvertes de cristaux brillans inodores, tandis que le cyanamide par lui-même ne paraît pas être très volatil. La formule $C^6\ N^{10}\ H^8\ Cl$, d'après laquelle ce serait une combinaison de $C^4\ N^8\ H^8 + C^2\ N^1\ Cl$, c'est-à-dire d'un véritable cyanamide analogue à l'oxamide et à un chlorure de cyanogène renfermant la moitié du chlore du cyanogène ordinaire, de même que la formule $C^5\ N^8\ H^8\ Cl$, s'accordent toutes également avec l'analyse : on voit donc que celle-ci ne vaut pas grand chose ; je ne me suis pas occupé davantage de ce corps, car sa décomposition par les alcalis semble donner une nouvelle combinaison qui m'eût pris

plus de temps à examiner que je n'en avais à employer.

Je ne passerai pourtant pas sous silence que l'espoir de trouver une nouvelle combinaison qui pût me conduire à la composition de l'acide urique, m'avait encouragé dans mes recherches sur cette nouvelle classe de corps; j'ai à peine besoin d'en expliquer la raison, chacun la comprendra. Pour faciliter toutes les recherches qui pourraient être faites sur cette matière, j'ai joint à ce Mémoire une nouvelle analyse de l'acide urique, qui est, je crois, plus exacte que toutes celles qu'on connaît jusqu'à présent.

Sel de potasse.

Échauffe-t-on à sec du mélam, de l'amméline, de l'ammélide et du cyanamide jusqu'au rouge, ces substances sont décomposées, il reste une substance jaune-citron qui se dissout complètement si on la fait bouillir dans la potasse caustique.

Par l'évaporation cette dissolution se prend en une masse cristalline composée de longues aiguilles déliées. On obtient ce même sel de potasse si l'on dissout dans une solution de potasse le mellon ou corps jaune qui résulte de la décomposition du sulfocyanure de potassium par le chlore.

On peut par des cristallisations répétées obtenir ce sel en cristaux incolores; il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; de sorte qu'en ajoutant à la dissolution aqueuse son volume d'alcool, le sel est précipité sous la forme de petites aiguilles blanches.

La réaction du sel est très alcaline, il contient de l'eau

de cristallisation, fond quand on l'échauffe, dégage de l'ammoniaque sans se noircir, et laisse du cyanate de potasse pur. Lorsqu'on le dissout dans l'eau, et qu'on ajoute quelques gouttes d'acide acétique, et ensuite de chlorure de baryum, il se forme aussitôt, ou au bout de quelque temps, un précipité cristallin d'aiguilles fines de cyanurate acide de baryte.

Le dissout-on dans l'acide muriatique ou l'acide nitrique concentrés, on obtient par le refroidissement une quantité de cristaux d'acide cyanurique pur. Expose-t-on à l'air, où il absorbe de l'acide carbonique, une dissolution un peu étendue de ce sel, ou neutralise-t-on avec précaution, il se forme un précipité blanc, et lorsqu'on a filtré on trouve dans le liquide du cyanurate de potasse.

On voit que le corps jaune bouilli avec de la potasse donne les mêmes produits que traité par l'acide nitrique, savoir, de l'acide cyanurique ou cyanilique, mais il se forme ici une faible quantité d'un autre sel qui cache l'existence du cyanurate en se mêlant avec lui.

Je veux donner ici les résultats d'une analyse qui prouve seulement ce que j'ai avancé, qu'on a à agir sur un mélange en proportions très inégales de deux combinaisons différentes.

Je n'ai pas obtenu le corps blanc, qui est mêlé ici au cyanurate, en assez grande quantité pour pouvoir entreprendre des recherches ; ce qu'il y a pourtant de remarquable dans l'analyse, c'est la faible quantité d'hydrogène obtenue ; déduction faite de l'hydrogène, qui appartient au cyanurate, il paraît que cette autre substance n'en contient pas ; calcule-t-on d'après cet hy-

drogène, la quantité de carbone, d'oxigène et d'azote nécessaire pour former de l'acide cyanurique, il reste de l'azote et du carbone dans la proportion de 8 : 6, et point d'oxigène; ce sel pourrait donc être un mélange de mellonure de potassium et de cyanurate de potasse; mais, comme je l'ai déjà dit, toutes ces hypothèses reposent sur des bases fort incertaines.

Le sel de potasse donne, avec le nitrate d'argent, un précipité blanc qui, bien lavé, séché et brûlé, a donné les résultats suivans :

0,405 de sel d'argent ont laissé 0,226 d'argent métallique.

Détermination de l'azote :

$CO^2 + N$	N
98,5	36
121,5	45
86,5	31,5
93,5	34

$N : C :: 5,7 : 10$

1,174 ont donné 0,576 d'acide carbonique et 0,047 d'eau; la composition en 100 parties est donc :

33,73	de carbone,
1,11	d'hydrogène,
42,98	d'azote,
22,18	d'oxigène.

Acide urique.

Plusieurs chimistes ont déterminé avec soin la composition de cet acide, mais aucune des analyses connues ne

s'accorde avec une autre. La cause en est que ces chimistes n'ont pas déterminé directement le carbone, et qu'ils manquaient ainsi pour la détermination de l'azote d'un contrôle, que l'appareil que j'ai décrit fournit très exactement.

Je n'ai encore analysé aucune substance qui par la combustion donne autant d'oxide d'azote que l'acide urique ; les fautes dans l'analyse quantitative sont donc inévitables, et de là vient la différence qui existe entre les différentes analyses publiées jusqu'ici, parce que le carbone et l'azote ont été calculés d'après le mélange de gaz obtenu par la combustion.

I. 0,657 gr. d'acide urique ont donné 0,958 d'acide carbonique et 0,168 d'eau.

II. 0,892 gr. d'acide urique ont donné 1,155 d'acide carbonique et 0,195 d'eau.

De ces deux analyses on peut conclure que l'acide urique contient, pour 100 parties, 36,083 de carbone; il est clair que toutes les déterminations d'azote qui ne s'accordent pas avec cette proportion de carbone doivent être rejetées comme fausses.

L'analyse de M. le docteur Kodweiss me sembla, de toutes les déterminations de l'azote, présenter la plus vraisemblable; il trouva que le mélange de gaz obtenu par la combustion contenait pour 7 vol. 5 vol. d'acide carbonique et 2 vol. d'azote : par conséquent l'acide urique renfermait 5 vol. de carbone et 4 vol. d'azote; j'ai en effet obtenu le même résultat en répétant ses expériences. Pour les contrôler j'ai préparé de l'urate d'ammoniaque. Ce sel brûlé sec donne de l'acide carbonique et de l'azote dans la proportion de 2 : 1. On voit facile-

ment qu'aux deux volumes d'azote il s'est joint un demi-volume provenant de l'ammoniaque, de sorte que le rapport exact des volumes est 5 vol. d'acide carbonique et 2 $\frac{1}{2}$ d'azote.

J'ai brûlé, en outre, de l'urate de potasse. Il est clair que la potasse retient une certaine quantité d'acide carbonique, de sorte que le mélange de gaz doit contenir moins de 5 vol. d'acide carbonique pour 2 vol. d'azote; j'obtins, en effet, 22 volumes d'acide carbonique pour 10 d'azote ou 4,4 et 2; la potasse a donc retenu ici $\frac{1}{2}$ vol. d'acide carbonique. Ces faits prouvent que l'acide urique contient 5 atomes de carbone et 4 atomes d'azote. Calcule-t-on d'après cela les premières analyses, on trouve la composition théorique suivante :

			Calculé.	Trouvé.
5 at.	carbone....	382,185	36,11	36,083
4	azote......	354,072	33,36	33,361
4	hydrogène..	24,959	2,34	2,441
3	oxigène....	300,000	27,19	28,126
		1061,216		

D'après cette composition atomique les combinaisons de l'acide urique avec les bases sont des sels acides.

Sur la Distillation du Benzoate de chaux;

PAR EUGÈNE PÉLIGOT.

Mémoire lu à l'Académie des Sciences le 19 mai 1834.

Depuis que MM. Dumas et Liebig ont fait connaître la véritable nature de l'esprit pyro-acétique, l'attention des chimistes, éveillée par le mode de production de cette substance remarquable, s'est fixée à diverses reprises sur les modifications du même genre que les acides organiques, libres ou combinés, peuvent subir de l'effet d'une température suffisante pour les décomposer.

Ainsi, dans ces derniers temps, M. Bussy a montré que les acides gras, distillés avec de la chaux, donnent naissance à de l'acide carbonique, d'une part, et de l'autre, à de nouveaux produits dont la composition élémentaire est telle, qu'elle représente celle des corps primitivement employés, moins l'acide carbonique qu'ils ont perdu et qu'on retrouve dans la cornue, combiné avec la base employée.

Plus récemment encore, M. Pelouze ayant observé des modifications analogues pour les acides gallique et pyro-gallique, a envisagé cette question sous un point de vue général, et, par l'examen comparé des faits déjà connus et de ceux qui lui sont propres, a établi en principe que ce mode de décomposition était applicable à tous les acides organiques qui peuvent, par l'action du feu, donner naissance à des corps pyrogénés.

Enfin, M. Mitscherlich vient de publier en Allemagne un mémoire dans lequel il établit qu'en distillant ensemble une partie d'acide benzoïque cristallisé et trois parties de chaux éteinte, on obtient une huile dont la composition représente, selon lui, avec l'acide carbonique de la chaux, la composition de l'acide benzoïque employé. Il a donné le nom de benzine à cette matière, qu'il a obtenue seule et pure dans cette distillation.

Les résultats principaux du travail que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie étaient déjà publiés (1) quand a paru en Allemagne le mémoire de M. Mitscherlich : ce n'est donc nullement par esprit de controverse que je me trouve aujourd'hui sur le même terrain que ce chimiste distingué. On verra d'ailleurs que le désaccord qui existe dans la manière d'interpréter cette décomposition tient essentiellement à ce que notre point de départ n'a pas été le même; car, tandis que j'ai fait usage de benzoate de chaux cristallisé, M. Mitscherlich a employé des mélanges d'acide benzoïque et de chaux, dans lesquels la chaux était en excès : de cette manière d'opérer dépend la production de plusieurs substances dans le premier cas, et la production d'une seule dans le second.

---

(1) L'existence du bicarbure d'hydrogène (benzine de M. Mitscherlich) et de la naphtaline dans les produits de la distillation du benzoate de chaux a été annoncée dans une lettre que j'ai adressée à l'Académie des Sciences le 14 octobre 1833. Le Mémoire de M. Mitscherlich se trouve dans les *Annales de Poggendorf* du même mois; par conséquent il a été publié en novembre.

Quoi qu'il en soit, les produits obtenus en distillant le benzoate de chaux viennent se ranger au premier rang dans la classe de corps pyrogénés, qu'on peut regarder désormais comme bien définie; mais, d'après les expériences consignées dans ce mémoire, ils ont cela de particulier qu'ils présentent dans leur production une complication dont il ne s'était point encore offert d'exemple, et qui néanmoins, loin de nuire en rien à la netteté des phénomènes, permet de suivre dans toutes ses phases la décomposition de l'acide benzoïque.

Lorsqu'on soumet à la distillation le benzoate de chaux neutre et cristallisé, il se produit, à une température d'environ 300°, une matière huileuse, brune, plus dense que l'eau : il s'est d'ailleurs formé du carbonate de chaux.

Cette matière huileuse est un mélange de plusieurs substances bien distinctes par leur composition et leurs propriétés. Il est facile de les séparer, et leur étude comparative fait ressortir clairement le rôle que chacune d'elles en particulier a dû jouer dans la décomposition du corps primitif.

Pour les isoler, on distille d'abord l'huile brute au bain marie. Il passe bientôt une huile limpide, plus légère que l'eau, d'une odeur fraîche et qui rappelle un peu celle des amandes amères : cette huile entre en ébullition à 82° environ. Je reviendrai plus loin sur sa nature et ses propriétés.

En continuant la distillation à feu nu, on obtient d'abord de l'eau, puis une seconde huile qui ne bout qu'à 250° au moins. Cette huile tient ordinairement en dissolution une substance blanche, solide, cristalline, qui

passe avec elle et qui se sépare en partie par le refroidissement : cette troisième substance est de la naphtaline.

En soumettant cette huile à un froid de 20° au-dessous de zéro, elle se trouble, prend l'aspect d'une émulsion, puis, par un plus long séjour dans le mélange réfrigérant, se sépare en deux couches. L'huile qui surnage peut être considérée comme pure. Je désignerai cette nouvelle substance sous le nom de *benzone*, par analogie avec l'acétone, la margarone.

La benzone est le produit principal de la distillation des benzoates. Il est vraisemblable que seule elle prendrait naissance, si on arrivait à ne pas dépasser la température nécessaire pour la produire, et si d'ailleurs on distillait un benzoate parfaitement anhydre.

Je montrerai, en effet, que les deux autres substances que j'ai isolées peuvent être regardées comme provenant de la décomposition de celle-ci.

L'analyse de cette huile, faite par les procédés ordinaires, m'a fourni :

	I.	II.
Matière............	0,461	0,418
Acide carbonique...	1,452	1,325
Eau..............	0,233	0,218

Ce qui donne :

	I.	II.
Carbone......	87,1	87,6
Hydrogène....	5,6	5,7
Oxigène......	7,3	6,7
	100,0	100,0

Ces résultats s'accordent avec la formule suivante :

C^{26}.....	994,7	86,5
H^{10}.....	62,5	5,4
O......	100,0	8,1
		100,0

Or, si de C^{28} N^{10} O^{3} Ca O, qui est la formule représentant le benzoate de chaux sec, on retranche C^{2} O^{2} Ca O, c'est-à-dire le carbonate de chaux qui s'est formé et qu'on trouve dans la cornue, on voit qu'il reste C^{26} H^{10} O°. Telle est précisément la composition de la matière que j'ai obtenue de la benzone.

Cette réaction est comparable en tous points à celle que fournit l'acétate de chaux dans des circonstances analogues : le corps qui en provient est l'esprit pyro-acétique de l'acide benzoïque.

Je passe à ses propriétés les plus saillantes. C'est une huile assez épaisse, incolore quand elle est pure, mais ordinairement d'une couleur ambrée ; son odeur, que je ne sais pas définir, quoique un peu empyreumatique, n'a rien de désagréable ; sa densité est moindre que celle de l'eau ; son point d'ébullition est supérieur à 250°. Ainsi elle distille plus haut que l'acide benzoïque lui-même : de là, la nécessité d'employer une température élevée pour la décomposition des benzoates.

La benzone paraît inattaquée par l'acide nitrique et la potasse ; mais l'acide sulfurique la colore en brun, même à froid, et la décompose complètement.

En contact avec le chlore gazeux, elle donne naissance, même à la lumière diffuse, à de l'acide chlorhydrique d'une part, et de l'autre à un produit cristallisé que je me propose d'étudier plus tard.

Quant à la naphtaline, qu'on a séparée de la benzone dont elle était imprégnée en la laissant séjourner sur des doubles de papier joseph et en la sublimant, je ne parlerai pas de ses propriétés, qui sont parfaitement connues : je me bornerai à constater son identité avec celle qui provient de la distillation de la houille.

Cette naphtaline, qui est parfaitement blanche, est fusible à 78°; elle entre en ébullition à 210°; elle cristallise en lames rhomboïdales. Ces propriétés, que j'avais trouvées à cette matière avant de connaître sa nature, sont les mêmes que celles que l'on sait appartenir à la naphtaline de la houille.

Voici son analyse :

Matière employée	0,304
Acide carbonique.....	1,030
Eau................	0,171

Ce qui donne :

Carbone..........	93,75
Hydrogène........	6,24
	99,99

Résultats qui coïncident avec la formule :

C^{10}	382,6	93,86
H^{4}.......	25,0	6,14

Je n'ai pas besoin de dire que la naphtaline provenant de la distillation du benzoate de chaux n'a nullement cette odeur repoussante qui accompagne toujours celle que fournit le goudron de la houille; mais elle conserve

l'odeur de la benzone, ce qui semble indiquer que la naphtaline est une matière tout-à-fait inodore par elle-même, mais qui retient avec beaucoup de tenacité l'odeur des corps avec lesquels elle s'est trouvée en contact, de même que l'acide benzoïque conserve si opiniâtrément l'odeur de vanille ou celle d'urine de cheval, selon la source d'où il provient.

J'arrive à la troisième matière qu'on a recueillie en distillant au bain marie le produit brut de la décomposition.

C'est une huile parfaitement limpide et incolore, d'une grande fluidité; plus légère que l'eau; son odeur est fraîche et aromatique; elle bout à 82° environ.

Après avoir rectifié cette matière en la distillant une seconde fois, je l'ai analysée par l'oxide de cuivre, en ayant soin de la peser dans une petite ampoule de verre effilée, à cause de sa grande volatilité.

Voici les données de l'analyse :

	I.	II.	III.
Matière.........	0,264	0,504	0,212
Eau............	0,185	0,350	0,150
Acide carbonique.	0,885	1,698	0,711

Nombres qui, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.
Carbone.....	92,7	93,2	92,7
Hydrogène...	7,7	7,7	7,8

Et s'accordent avec cette formule :

C^6	229,56	92,45
H^3	18,73	7,55
	248,20	100,00

$C^6 H^3$ est la formule de l'un des hydrogènes carbonés trouvés par M. Faraday dans les produits de la décomposition de l'huile par la chaleur ; celui qui provient de la distillation des benzoates possède d'ailleurs les mêmes propriétés que cette substance, que je désignerai, comme M. Faraday, sous le nom de bi-carbure d'hydrogène.

Le bi-carbure d'hydrogène, refroidi à quelques degrés au-dessous de zéro, se prend en une masse cristalline, dure, cassante, douée d'un grand éclat.

L'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et les alcalis paraissent sans action sur lui.

En général, il résiste bien aux agens ordinaires de décomposition, si l'on excepte l'acide nitrique qui l'attaque, et le chlore.

Lorsqu'on en verse une petite quantité dans un flacon de chlore gazeux, sec ou humide, si le flacon est placé dans l'obscurité, il ne se produit aucun phénomène apparent ; à la lumière diffuse, on voit naître quelques nuages blancs, indices d'une réaction qui s'arrête bientôt ; mais, si l'on porte le flacon au soleil, d'épaisses vapeurs le remplissent aussitôt ; il se produit beaucoup de chaleur, et en cinq minutes tout le chlore a disparu ; le flacon se trouve bientôt tapissé de cristaux transparens, friables, d'une blancheur parfaite, si le chlore ne ne se trouve pas en excès. Au moyen de l'eau, qui ne les dissout pas, il est facile de les détacher.

Mais, si le chlore est en excès, la réaction n'est plus la même : ces cristaux se produisent toujours, il est vrai, mais ils sont imprégnés d'une autre matière, demi-solide, filante, d'une couleur orangée, qui probablement est plus riche en chlore que celle que je viens de décrire. Il s'est d'ailleurs formé beaucoup d'acide chlorhydrique.

On sépare facilement ces deux substances l'une de l'autre en les traitant par l'alcool chaud, qui dissout beaucoup mieux la seconde que la première : par le refroidissement, celle-ci cristallise seule.

J'ai fait deux analyses de ces cristaux; la première après les avoir simplement desséchés entre des doubles de papier ; pour la seconde, ils avaient été fondus.

	I.	II.
Matière	0,314	0,427
Eau	0,075	0,077
Acide carbonique	0,292	0,396

Ce qui donne :

Carbone	25,6	25,50
Hydrogène	2,6	2,06
Chlore	71,8	72,44
	100,0	100,00

Et pour formule :

C^6	229,56	25,16
H^3	18,73	2,06
Ch^3	663,96	72,78
	912,25	100,00

ce qui représente une simple combinaison de chlore et de bi-carbure d'hydrogène, comparable à la liqueur des Hollandais, bien que les volumes combinés et condensés ne soient pas dans les mêmes rapports.

Voici quelques-unes des propriétés de ce chlorure :

Il est insoluble et inaltéré par l'eau ; soluble, surtout à chaud, dans l'alcool. L'éther le dissout bien, et le reproduit, par l'évaporation spontanée, en belles lames brillantes. Il fond comme de l'huile, et, une fois fondu, il ne se solidifie qu'à 50°. Néanmoins, comme il est très mauvais conducteur de la chaleur, on a beaucoup de peine à le fondre entièrement dans l'eau bouillante. Il entre en ébullition vers 150°, et distille sans laisser de résidu ; néanmoins, il a acquis une odeur de chlore et d'huile d'amandes amères qui semble indiquer qu'il s'en est décomposé une petite quantité.

Maintenant qu'on connaît la composition et les propriétés des trois matières, la benzone, la naphtaline et le bi-carbure d'hydrogène, que fournit à la distillation le benzoate de chaux, je vais essayer d'expliquer d'une manière rationnelle leur présence simultanée dans cette circonstance.

Je suppose que le benzoate de chaux dont on fait usage soit parfaitement anhydre, sa composition sera représentée par :

$$C^{28}\ H^{10}\ O^{3}\ Ca\ O.$$

A la distillation, il fournit de la benzone :

$$C^{26}\ H^{10}\ O,$$

Et du carbonate de chaux :

$$C^{2}\ O^{2}\ Ca\ O$$

J'ai déjà fait remarquer que la benzone se produirait probablement seule, si la décomposition pouvait s'opérer à une basse température, mais elle n'a lieu qu'à une température rouge; et, comme d'ailleurs elle donne toujours naissance à un dépôt de charbon qui se trouve mêlé avec le carbonate de chaux produit, on peut admettre que, sous cette double influence, le carbonate se décompose partiellement et est ramené à l'état de chaux vive.

Une partie de la benzone se trouve donc, à une haute température et à l'état naissant, en contact avec de la chaux vive; elle se décompose à son tour, et fournit de l'acide carbonique avec toutl 'oxigène qui lui reste; ainsi :

	C^{26}	H^{10}	O
Perdant	C		O
Il doit rester..	C^{25}	H^{10}	

C^{25} H^{10} est la formule de la naphtaline.

Voilà donc la présence de cette substance et celle de la benzone expliquées d'une manière satisfaisante et bien probable.

Je passe au bi-carbure d'hydrogène.

J'ai supposé tout-à-l'heure qu'on avait distillé du benzoate de chaux parfaitement sec; mais on sait que ce sel, ainsi que beaucoup d'autres sels organiques, retient son eau de cristallisation avec une grande force, de telle sorte qu'à 200°, on ne la lui enlève pas complètement, même en faisant usage du vide : j'ai dit d'ailleurs, en commençant, que je me suis servi de benzoate de chaux cristallisé, c'est-à-dire ayant pour formule :

$$C^{28}\ H^{11}\ O^{4}\ Ca\ O.$$

En appliquant à ce sel le même mode de décomposition qu'au sel anhydre, on voit qu'il se produit encore $C^2\ O^2$ et $C^{26}\ H^{21}\ O^2$, c'est-à-dire de la benzone contenant un atome d'eau à l'état de combinaison. Mais cette substance se trouve, comme tout-à-l'heure et pour les mêmes raisons, en présence de la chaux vive; elle se décompose de la même manière; son oxigène prend la quantité de carbone nécessaire pour faire de l'acide carbonique, et par conséquent :

	$C^{26}\ H^{12}\ O^2$
Perdent......	$C^2\ \ \ \ O^2$
Et fournissent..	$C^{24}\ H^{12}$

$C^{24}\ H^{12}$ est la formule du bi-carbure d'hydrogène.

Mais en résumé, comme l'emploi du benzoate de chaux cristallisé équivaut à l'emploi d'un mélange de benzoate anhydre et de benzoate hydraté, et puisque, comme nous venons de l'établir,

	$C^{28}\ H^{10}\ O^3\ Ca\ O$,
Deviennent	$C^{26}\ H^{10}\ O$ (benzone) et $C^2\ O^2\ Ca\ O$,
Puis......	$C^{25}\ H^{10}$ (napthaline) $C\ O \frac{Ca\ O,}{2}$
Tandis que	$C^{28}\ H^{12}\ O^4\ Ca\ O$
Produisent	$C^{26}\ H^{12}\ O^2$ et $C^2\ O^2\ Ca\ O$,
Et........	$C^{24}\ H^{12}$. (bicarbure d'hydrogène) $C^2\ O^2\ Ca\ O$,

on comprend bien pourquoi le produit brut de la distillation renferme ces différentes substances.

J'espère que cette interprétation des faits ne paraîtra forcée à aucun chimiste. J'ajouterai d'ailleurs que j'ai constaté :

1° Que la benzone distillée avec de la chaux vive

produit du carbonate de chaux et de la naphtaline;

2° Qu'en distillant de l'acide benzoïque hydraté avec de la chaux éteinte en excès, on obtient seulement du bi-carbure d'hydrogène, et qu'alors il est parfaitement pur, ainsi que l'a vu de son côté M. Mitscherlich.

J'ai observé aussi que, selon la plus ou moins grande dessication des sels, on recueille plus ou moins de naphtaline et de bi-carbure.

Ainsi le benzoate de baryte, qui est plus facile à dessécher que le benzoate de chaux, fournit dans les mêmes circonstances, c'est-à-dire cristallisé, plus de naphtaline que ce dernier sel.

Enfin, j'ai vu qu'au commencement de la distillation il passe toujours de la benzone, qui bout à 250° au moins, avant le bi-carbure d'hydrogène qui bout à 85°; ce qui indique bien clairement le sens de la décomposition.

La seule objection, ce me semble, qu'on puisse faire à cette théorie, c'est que je n'ai pas isolé la benzone hydratée, ou mieux le composé qui a pour formule C^{26} H^{12} O^{2}; mais on conçoit aisément qu'à cette haute température ce corps n'ait qu'une existence éphémère, et qu'en présence de la chaux vive il soit instantanément décomposé, soit en benzone en perdant de l'eau, soit en bi-carbure d'hydrogène en perdant de l'acide carbonique. Tous les phénomènes peuvent d'ailleurs s'expliquer sans que la production de ce corps soit nécessaire; mais alors il faut faire intervenir la vapeur d'eau, qui, en présence de la benzone et de la chaux vive, donnera naissance au bi-carbure, résultat final de leur décomposition.

La tendance remarquable que possède la benzone à passer à l'état d'hydrogènes carbonés, sous l'influence d'un alcali en excès, porte naturellement à croire que ce mode de décomposition doit exister pour les autres corps pyrogénés qui contiennent de l'oxigène, lorsqu'ils sont placés dans des circonstances analogues. L'expérience apprendra jusqu'à quel point cette prévision peut être fondée.

Mémoire sur les Produits de la Distillation de l'Acide malique;

PAR M. J. PELOUZE.

M. Vauquelin est le premier chimiste qui ait soumis l'acide malique à la distillation. Il en retira, outre les produits ordinaires de la calcination des matières végétales, un sublimé blanc, cristallin, qui lui parut jouir de quelques propriétés différentes de celles de l'acide malique.

Plus tard, M. Braconnot s'occupa du même sujet, et s'assura qu'outre l'acide remarqué par M. Vauquelin, il se produisait une autre substance également cristallisée, mais beaucoup moins volatile que la première.

M. Lassaigne répéta et étendit de son côté les expériences de M. Braconnot. Il reconnut des caractères acides à la substance découverte par ce chimiste, et étudia quelques-uns de ses sels. Toutefois la composition, la formation et les principales propriétés de ces deux acides

étaient encore complètement inconnues et réclamaient une nouvelle étude.

M. Liebig vient d'analyser tout récemment les combinaisons de l'acide malique avec divers oxides. Il leur a trouvé la même composition que celle des citrates, et a constaté ainsi l'isomérie des deux acides citrique et malique. L'un et l'autre sont formés d'un nombre égal d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxigène. J'ai fait de mon côté l'analyse et pris la capacité de saturation de l'acide malique dans du malate de plomb bien cristallin, afin de m'assurer que l'acide que j'en ai retiré, et qui a servi à toutes mes expériences, était bien pur. J'ai trouvé ce sel formé de 1 atome d'oxide, 1 atome d'acide et 3 atomes d'eau, ayant pour formule $Pb\,O\,C^4\,H^4\,O^4 + 3\,(H^2O)$. Ce qui est en parfait accord avec les analyses de M. Liebig sur d'autres malates. J'en ai retiré l'acide par l'hydrogène sulfuré, et, après avoir reconnu à la dissolution toutes les propriétés de l'acide malique pur, j'ai fait cristalliser cet acide et l'ai trouvé formé de 1 atome d'eau et de 1 atome d'acide malique $C^4\,H^4\,O^4$. J'ai constaté qu'une température de 120° ne lui faisait rien perdre de son poids, et que la saturation seule pouvait en dégager l'eau. Après ces essais préliminaires, j'ai procédé à la distillation dans un bain d'huile, le thermomètre placé à côté de la cornue.

Vers 83°, l'acide malique entre en fusion; à 176° il se décompose complètement en eau et en deux acides pyrogénés, sans qu'il se produise la plus légère trace de charbon et de gaz quelconque.

On voit distiller le long des parois de la cornue un liquide incolore qui ne tarde pas à se transformer en

beaux cristaux prismatiques. Le deuxième acide, moins volatil, ne le suit que de loin et reste pour la plus grande partie dans le fond de la cornue sous forme d'une masse cristalline très abondante. Au bout de deux heures, si l'on n'a opéré que sur une dixaine de grammes de matière, la transformation est complète.

Afin d'éviter des répétitions et des périphrases, je donnerai de suite les noms de ces deux acides. M. Ampère, à qui j'ai communiqué les principaux résultats de ce travail, m'a proposé d'appeler le premier acide, c'est-à-dire le plus volatil, *acide maléalique* ou *maléique*, et le second *acide para-maléalique* ou *para-maléique*. Ces dénominations, sans spécifier les rapports qui existent entre ces acides et l'acide malique, indiquent cependant un rapprochement, et, comme d'ailleurs les deux dernières sont courtes et se prêtent bien à la formation de leurs composés, en attendant une réforme dans la nomenclature des acides pyrogénés, je les ai adoptées dans le cours de ce Mémoire.

Je reviens maintenant à la distillation de l'acide malique.

Lorsqu'au lieu de chauffer à 176° la cornue qui le renferme, on la porte le plus rapidement possible à 200°, et qu'on l'y maintient stationnaire, les mêmes produits que j'ai signalés prennent encore naissance; mais le plus volatil, c'est-à-dire l'acide maléique, se forme alors en quantité beaucoup plus considérable que l'autre.

Si, au contraire, on ne va pas au-delà de 150°, on n'obtient pour ainsi dire que de l'eau et de l'acide para-maléique; mais la réaction est alors extrêmement lente.

Ces faits, en apparence si singuliers, trouveront naturellement leur explication dans les expériences suivantes, dont les résultats sont très remarquables.

Les cristaux d'acide maléique hydraté soumis à l'action de la chaleur se fondent vers 130°, et entrent en ébullition vers 160°. Ils se décomposent alors en eau et en acide maléique anhydre présentant la même composition que dans les sels.

Si la distillation se fait rapidement, et dans une cornue dont le col est fortement incliné, de manière à ce que les produits ne puissent retomber dans la partie inférieure, le résidu est presque nul et ne se compose que de quelques traces de cristaux incolores d'acide paramaléique.

Si, au lieu de chauffer l'acide maléique à 160°, on le maintient un peu au-dessus de son point de fusion, on le voit se transformer peu à peu en cristaux d'acide paramaléique, et comme ce dernier est encore solide à 200°, on peut porter jusqu'à ce terme, et même au-delà, le vase qui contient les nouveaux cristaux sans les faire disparaître. Ce changement isomérique se produit encore, et même plus rapidement, en faisant bouillir l'acide maléique dans un tube très long et très étroit, de manière à ce que l'eau qui se dégage soit contrainte de retomber sans cesse sur l'acide. Dans ce cas leur union est beaucoup plus facile, et l'acide paramaléique qui en résulte est aussi pur que dans le premier cas.

Enfin je me suis assuré que la même transformation avait lieu dans un tube fermé par les deux bouts, et que rien n'était dégagé ou absorbé.

Ces divers faits bien constatés, la distillation de l'a-

cide malique devient très simple à expliquer dans ses diverses phases.

En admettant, ce qui est très vraisemblable, que l'acide maléique soit seul le produit nécessaire de l'action de la chaleur sur l'acide malique, lorsqu'on chauffera ce dernier à 200°, la réaction sera très prompte, l'acide maléique entrera en ébullition, passera rapidement du vase distillatoire dans les récipiens; mais, comme la transformation n'est pas instantanée, qu'elle exige au contraire un laps de temps beaucoup plus long que celui de la sublimation, une très petite quantité d'acide paramaléique pourra se produire; l'autre acide au contraire devra dominer, et c'est effectivement ce que démontre l'expérience.

Lorsqu'au lieu de chauffer fortement, on maintient pendant long-temps la température de l'acide malique à 150°, et qu'ensuite on distille pour recueillir les produits, l'acide para-maléique devient à son tour prédominant, parce que d'une part l'acide maléique primitivement formé n'a pas été assez chauffé pour se sublimer, et que d'une autre part il l'a été néanmoins assez pour subir la transformation isomérique, ce que démontre encore l'expérience directe.

Enfin, si à 176° on remarque que les acides se produisent dans des rapports à peu près égaux, c'est qu'à ce terme la formation de l'acide maléique est encore lente. Une partie doit donc se transformer en acide isomérique, et l'autre distiller, puisque la chaleur est assez élevée pour cela.

L'acide maléique hydraté se présente sous forme de cristaux qui paraissent dériver d'un prisme à bases de

parallélogrammes oblique-angles. Il est inodore; sa saveur, d'abord acide, est bientôt suivie d'une sensation nauséabonde très désagréable. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa dissolution aqueuse rougit fortement le papier bleu de tournesol; abandonnée à elle-même dans un vase ouvert, elle présente le même phénomène que le cyanoferrure rouge de potassium, c'est-à-dire que l'acide, au lieu de se déposer dans l'eau-mère, s'en sépare et grimpe à de grandes hauteurs en laissant des traînées d'acide cristallisé.

L'eau de chaux ne précipite pas l'acide maléique. Il forme dans celle de baryte un précipité blanc qui se change en quelques instans en petites paillettes cristallines. Un excès d'eau de baryte ou d'acide redissout le précipité, qui n'exige pas d'ailleurs beaucoup d'eau pour disparaître.

Le chlorure de barium, celui de calcium, le persulfate de fer et le nitrate d'argent sont sans action sur l'acide maléique.

Une dissolution concentrée de muriate de chaux ne trouble pas le maléate de potasse, quoique le maléate de chaux soit fort peu soluble; mais, en abandonnant la liqueur à elle-même, elle laisse déposer après quelques jours des aiguilles cristallines qui, une fois formées, ne se redissolvent qu'avec la plus grande difficulté et seulement dans une quantité d'eau très considérable.

L'acétate de plomb versé dans une dissolution très étendue d'acide maléique y fait naître un précipité blanc, insoluble, qui se change au bout de quelques minutes en de fort jolies lames brillantes d'un aspect micacé.

Quand les dissolutions sont concentrées et le sel de

plomb en excès, la liqueur se prend en une masse blanche, tremblante, ressemblant absolument à de l'empois. Cette masse conserve pendant long-temps ses propriétés physiques ; mais peu à peu, surtout si on lui ajoute de l'eau, on en voit sortir des cristaux brillans de même nature que ceux obtenus avec des dissolutions étendues, et qui finissent par remplacer complètement cette espèce d'empois.

Les combinaisons de l'acide maléique avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, sont très solubles et facilement cristallisables.

Les sels de cuivre et de fer sont moins solubles.

Les maléates qui ont pour bases les alcalis végétaux, sont en général très bien cristallisés et solubles.

Le maléate de plomb est un sel neutre. Il contient 3 atomes d'eau qu'il perd facilement par la chaleur. L'hydrogène sulfuré en retire l'acide maléique qui se présente de nouveau avec les propriétés qui ont été décrites.

Les analyses qui se rapportent à ce Mémoire ont toutes été faites avec l'appareil de M. Liebig.

I. 0,557 d'acide maléique hydraté desséché dans le vide ont fourni 0,174 d'eau et 0,832 d'acide carbonique.

II. 0,500 = 0,158 d'eau et 0,748 d'acide carbonique.

III. 0,579 = 0,188 d'eau et 0,865 d'acide carbonique.

D'où l'on tire,

	I.	II.	III.
Carbone....	41,30	41,32	41,31
Hydrogène..	3,46	3,44	3,60
Oxigène.....	55,24	55,24	55,09
	100,00	100,00	100,00

Ces analyses conduisent à la formule suivante :

C	76,438	41,84
H	6,239	3,41
O	100,000	54,75
	182,677	100,00

Il y a donc dans l'acide maléique, cristallisé au milieu de l'eau, un nombre égal d'atomes de carbone, d'oxigène et d'hydrogène.

La capacité de saturation du même acide a été déterminée par la combustion du sel de plomb obtenu en versant de l'acétate de plomb neutre dans un excès d'acide maléique.

0,782 de sel séché à 120°, = 0,540 de litharge, d'où 1 atome d'acide = 624,8.

I. 1,439 du même sel représentant 0,445 d'acide, ont donné 0,092 d'eau et 0,790 d'acide carbonique.

II. 1,446 = 0,091 d'eau et 0,787 d'acide carbonique.

Ces nombres sont représentés par

Carbone......	49,30	48,90
Hydrogène....	2,30	2,26
Oxigène	48,40	48,84
	100,00	100,00

La formule qui s'en déduit est celle-ci : $C^4 H^2 O^3$. Elle conduit aux nombres suivans :

C^4.....	305,744	49,45
H^2.....	12,479	2,02
O^3.....	300,000	48,53
	618,223	100,00

1,000 de cristaux de maléate de plomb desséchés à 140° ont perdu 0,165 d'eau.

D'après les diverses expériences rapportés ci-dessus, l'acide maléique cristallisé dans l'eau a pour formule $C^4 H^2 O^3 + H^2 O$. La saturation lui fait perdre 1 atome d'eau.

Le maléate de plomb contient 3 atomes d'eau, qu'il perd par la chaleur, et il est alors ramené à la formule générale des maléates $R\,O\,C^4 H^2 O^3$.

L'acide maléique hydraté soumis à l'action de la chaleur se décompose en eau et en acide maléique anhydre; mais la séparation complète de ces deux composés est très difficile, et pour l'effectuer il faut avoir recours à plusieurs distillations et ne recueillir que les derniers produits qui sont moins aqueux. Tant qu'il y a de l'eau dans l'acide maléique, il laisse un résidu blanc, cristallin, très peu volatil d'acide para-maléique. Il faut don poursuivre les distillations jusqu'à ce que l'acide passe tout entier. Il est alors parfaitement anhydre, fond à environ 57°, et bout vers 176°.

Dans ce nouvel état il est beaucoup plus altérable qu'avant d'avoir perdu son eau, et, pour peu qu'on dépasse son point d'ébullition, il dégage du gaz, se colore et se détruit en partie. Cette circonstance m'a empêché de déterminer la densité de sa vapeur.

I. 0,782 d'acide anhydre = 0,153 d'eau et 1,377 d'acide carbonique.

II. 0,462 = 0,090 d'eau et 0,815 d'acide carbonique, d'où l'on tire

Cette composition est la même que celle de l'acide maléique dans les sels, c'est-à-dire $C^4\ H^2\ O^3$.

Avant de savoir que l'acide maléique perdait son eau par l'action de la chaleur, ce que je ne reconnus que fort tard, je fis un très grand nombre d'analyses de cet acide sans pouvoir parvenir à des résultats constans, parce que j'opérais sur de l'acide que je tenais fondu plus ou moins de temps, circonstance pendant laquelle il se produisait de l'acide para-maléique et des mélanges variables d'acide maléique et d'eau. Enfin les variations même que j'observais furent cause que je m'aperçus tout à la fois et de cette transformation isomérique et de cette déshydratation.

De semblables phénomènes ne manqueront pas sans doute de se manifester avec d'autres acides végétaux. Ils appellent, quoi qu'il en soit, l'attention la plus minutieuse dans la détermination des points de fusion et d'ébullition des matières organiques; car, de tous les agens, la chaleur paraît être celui qui prédispose le plus les molécules aux arrangemens d'où naît l'isomérie.

Acide para-maléique.

L'acide para-maléique se distingue de l'acide maléique par un grand nombre de propriétés dont M. Lassaigne avait déjà constaté les principales. Il exige à peu près deux cents parties d'eau pour se dissoudre, tandis que l'autre disparaît dans environ son poids de ce liquide. Sa saveur est franchement acide. Il cristallise en prismes larges, déliés, difficiles à déterminer parce qu'ils sont striés. Ils paraissent être tantôt rhomboïdaux, tantôt hexaèdres,

Soumis à l'action de la chaleur, ils ne se fondent qu'avec la plus grande difficulté et ne se volatilisent qu'à une température supérieure à 200°. Une petite quantité se déshydrate et donne de l'acide maléique anhydre.

Les eaux de chaux, de baryte et de strontiane ne précipitent pas par l'acide para-maléique.

Il forme à froid dans l'acétate de plomb un précipité qui ne cristallise pas comme le maléate. A chaud le précipité se redissout à mesure qu'il se produit, et par le refroidissement se dépose en affectant une forme cristalline difficile à déterminer.

Mais de tous les caractères de l'acide para-maléique, le meilleur est celui qu'il présente avec le nitrate d'argent. Une partie de cet acide, dissoute dans plus de 200000 parties d'eau, forme avec le nitrate d'argent un précipité blanc, très visible, malgré la grande masse de liquide dans laquelle il est noyé, et qu'un excès d'acide nitrique fait disparaître.

Cette insolubilité, quoique énorme, est encore plus grande quand, au lieu de se servir d'acide para-maléique libre, on l'emploie combiné avec une base. Elle est telle alors, que les liqueurs filtrées ne produisent plus le plus léger nuage avec l'acide hydrochlorique, et cependant, de tous les sels, le chlorure d'argent est peut-être le plus insoluble. Je ne doute pas que cette propriété ne puisse être mise à profit dans des analyses.

Les para-maléates de cuivre et de fer sont aussi fort peu solubles. Le premier est d'un beau vert, le deuxième est couleur chamois et se confond, quant à l'aspect, avec le succinate de peroxide de fer.

Le para-maléate de potasse cristallise en lames pris-

matiques radiées. Il est très soluble, ainsi que les para-maléates de potasse, de soude et d'ammoniaque.

Le para-maléate de plomb a exactement la composition et la même quantité d'eau de cristallisation que le maléate de la même base. Comme ce dernier, il la perd avec facilité et se représente par la formule $Pb\,O\,C^4\,H^2\,O^3 + 3\,(H^2\,O)$.

L'hydrogène sulfuré en extrait l'acide para-maléique, et, quoique cristallisé dans l'eau, il n'en retient pas une plus grande quantité que lorsqu'il a été obtenu par sublimation, c'est-à-dire qu'il n'en renferme jamais qu'un seul atome que la saturation peut lui faire perdre.

L'analyse de l'acide para-maléique a conduit aux résultats suivans :

I. Acide cristallisé dans l'eau, séché à 120°, et n'ayant rien perdu de son poids par cette opération.

Acide 0,558 ont donné 0,182 d'eau et 0,846 d'acide carbonique.

II. 0,365 *idem* cristallisé par sublimation = 0,117 d'eau et 0,532 d'acide carbonique ;

d'où l'on tire :

	I.	II.
Carbone....	41,92	42,64
Hydrogène..	3,62	3,76
Oxigène....	54,46	53,60
	100,00	100,00

Cette composition est absolument la même que celle de l'acide maléique hydraté.

I. 0,791 de para-maléate de plomb séché à 140° = 0,545 de litharge; d'où 1 atome d'acide = 620,4.

II. 1,000 = 0,691 d'oxide de plomb; d'où 1 atome d'acide = 623.

1,370 du même sel, portés à 140°, ont été réduits à 1,147.

D'une autre part, l'analyse du même sel sec a donné :

1° 1,136 = 0,353 d'acide réel = 0,074 d'eau et 0,635 d'acide carbonique.

2° 1,398 = 0,434 d'acide = 0,093 d'eau et 0,786 d'acide carbonique.

En centièmes, cela donne :

Carbone....	49,73	50,00
Hydrogène..	2,45	2,37
Oxigène....	47,82	47,63
	100,00	100,00

D'après ces expériences, le para-maléate de plomb est représenté par la formule $Pb\,O\,C^4\,H^2\,O^3 + 3\,H^2\,O$. La dessication lui fait perdre, comme au maléate, ces 3 atomes d'eau.

J'ajoute ici quelques analyses de l'acide malique et du malate de plomb.

0,515 d'acide malique séché à 130° = 0,242 d'eau et 0,820 d'acide carbonique; en centièmes :

Carbone......	36,86
Hydrogène....	4,36
Oxigène......	58,78
	100,00

La formule $C^4\,H^4\,O^4 + H^2\,O$ donne :

Carbone......	36,35
Hydrogène....	4,21
Oxigène......	59,44
	100,00

0,731 de malate de plomb séché à 130° = 0,478 d'oxide; d'où 1 atome d'acide malique = 738,0.

I. 1,470 de malate de plomb sec = 0,508 d'acide ont donné 0,172 d'eau et 0,760 d'acide carbonique.

II. 1,258 représentent 0,435 d'acide = 0,138 d'eau et 0,655 d'acide carbonique.

En centièmes, cela donne :

	I.	II.
Carbone.....	41,36	41,63
Hydrogène..	3,75	3,51
Oxigène....	54,89	54,86
	100,00	100,00

D'après le calcul :

C^4......	41,84
H^4......	3,41
O^4......	54,75
	100,00

La dessication fait perdre au même sel 14 pour cent d'eau.

Désireux de savoir dans quel état se trouve le malate de plomb au moment de sa précipitation, lorsqu'il est encore sous forme pulvérulente, je versai de l'acétate de plomb dans une dissolution d'acide malique pur, je re-

cueillis et lavai rapidement le sel, et lui reconnus exactement la même composition que celle des cristaux qui se forment quand on abandonne la poudre dans la liqueur où elle s'est produite. La même poudre, du reste, se change d'elle-même en beaux cristaux sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir l'eau; et la présence de ce liquide ne semble influer en rien sur la rapidité de la cristallisation.

J'en dirai autant du maléate de plomb.

Il me serait facile de tirer des faits particuliers rapportés dans ce Mémoire quelques considérations plus générales que celles qui s'y trouvent développées; mais j'attendrai, pour le faire, que j'aie terminé l'étude de quelques autres substances pyrogénées. Je tâcherai de démontrer dans un prochain Mémoire que la formation de toutes ces substances se rattache à une seule et même loi qui permet d'analyser de la manière la plus précise l'action de la chaleur sur les acides végétaux. Je reviendrai aussi sur les influences remarquables des basses températures dans les distillations.

M. Liebig, à qui j'ai envoyé il y a quelque temps une petite quantité d'acides maléique et para-maléique, a bien voulu en faire l'analyse. J'attache trop de prix à voir l'exactitude de mes résultats confirmée par un homme tel que M. Liebig, pour ne pas m'empresser de faire connaître ses analyses.

1° 0,666 d'acide maléique = 0,210 d'eau et 0,991 d'acide carbonique.

2° 0,820 d'acide para-maléique = 0,260 d'eau et 1,235 d'acide carbonique; en centième:

	Acide maléique.	Acide para-maléique.
Carbone....	41,44	41,63
Hydrogène..	3,50	3,53
Oxigène....	55,06	54,84
	100,00	100,00

Ces nombres conduisent à la formule $C^4\ H^2\ O^3 + H^2\ O$, qui est la même que celle que j'ai trouvée.

Sur le Mercaptan; avec des Observations sur d'autres produits résultant de l'Action des sulfovinates, ainsi que de l'Huile de vin, sur des sulfures métalliques;

PAR M. WILL. CHRIST. ZEISE,

Professeur de Chimie à l'Université de Copenhague.

Le corps huileux qu'on peut extraire du sel formé le premier dans l'action de l'ammoniaque sur le carbure de soufre dissout dans l'alcool (du sel rougissant), nous offre une combinaison d'hydrogène, de carbone et de soufre, dans laquelle ce dernier paraît jouer à quelques égards le rôle de l'oxigène (1); mais cette combinaison, n'ayant pas de correspondante parmi les corps oxidés, ni pour le

---

(1) Mon Mémoire sur la réaction du sulfure de carbone, dans ces *Annales*, t. XXVI, p. 66.

rapport de ses élémens, ni pour la constitution que je lui avais supposée, ne put cependant que légèrement indiquer une correspondance entre les oxides et les sulfures à base double, analogue à celle que nous connaissons depuis long-temps pour les oxides et les sulfures métalliques.

Etant revenu sur ce sujet par mes recherches sur quelques corps *sulfurifères* natifs, et particulièrement sur l'huile de l'assa-fœtida (1), j'avais essayé, sans avoir des résultats évidens, un grand nombre de corps, afin de parvenir à la formation de composés d'hydrogène, de carbone et de soufre *en proportions différentes*, lorsqu'enfin il me vint dans la pensée d'essayer sons ce rapport *l'huile de vin pesante* (le sulfate neutre d'hydrogène carboné de Sérullas) avec des sulfures alcalins. Par les phénomènes qui se présentèrent, je fus bientôt conduit à substituer à l'huile de vin les sulfovinates; en employant successivement des sulfures de différens degrés, j'obtins une suite de nouvelles combinaisons de soufre, qui, quoique n'étant pas toutes composées seulement des trois élémens cités, devaient pourtant être examinées sous le même point de vue. Parmi ces corps il y en avait un qui se distinguait par son action très énergique sur quelques combinaisons métalliques, et particulièrement sur le deutoxide de mercure : j'ai désigné ce corps sous le nom de *Mercaptan* (signifie *corpus mercurium captans*); et ce n'est jusqu'ici que ce nouveau composé dont j'ai achevé à un certain point l'examen. Après avoir com-

(1) Le programme de la Société royale des Sciences de Copenhague pour 1830-31, p. 25.

muniqué successivement l'année passée à notre Société royale des Sciences les résultats de ces recherches, je les ai décrites avec tout le détail nécessaire dans un mémoire imprimé au commencement de cette année dans le recueil de la même Société. Voici sommairement les résultats principaux de ce mémoire.

L'huile de vin pesante agit à la température ordinaire sur le trisulfure de potassium ($K\ S^3$), dissout soit dans l'alcool, soit dans l'eau, en produisant, *sans aucun dégagement de gaz hydrogène sulfuré*, du sulfovinate de potasse et un corps huileux, plus pesant que l'eau, d'une odeur d'ail très forte, très persistante. On peut faire distiller cette huile avec de l'eau sans qu'elle éprouve d'altération sensible. Elle est si peu volatile, qu'on parvient très bien à la débarrasser d'eau adhérente en la laissant pendant quelque temps dans le vide avec de l'acide sulfurique. Elle contient de l'hydrogène, du carbone, du soufre, et probablement en outre de l'oxigène. Une dissolution alcoolique de ce corps n'éprouve pas d'altération par l'addition d'une dissolution alcoolique d'acétate de plomb. Dissoute dans une dissolution alcoolique de potasse, elle ne présente pas non plus de changement, pourvu que la densité de l'alcool employé ne surpasse pas environ 0,83 ; mais en employant de l'esprit de vin faible, il se produit bientôt en abondance de l'hyposulfite de potasse.

En *chauffant* l'huile de vin pesante avec une dissolution aqueuse de trisulfure de potassium, on obtient encore, sans dégagement essentiel d'hydrogène sulfuré, du sulfate de potasse et une huile dont les propriétés ne semblent différer en rien de celles de l'huile formée

dans l'expérience précédente conjointement avec le sulfovinate.

On obtient tout-à-fait les mêmes produits en employant primitivement du sulfovinate de potasse au lieu de l'huile de vin. Si l'on remplace le trisulfure de potassium par le persulfure (KS^5), les phénomènes et les produits sont encore les mêmes, à cela près qu'il se sépare alors une grande quantité de soufre qui reste après la distillation. Je désigne cette huile sous le nom d'*huile thialique*.

Lorsqu'on fait chauffer dans un appareil distillatoire du sulfovinate de baryte, de chaux ou de potasse, dans une dissolution concentrée de protosulfure de baryum (BaS), il distille avec de l'eau une liqueur éthérée, tandis que le sulfovinate se transforme en sulfate; et si la proportion du sulfovinate et du sulfure employés était telle, que chacun contînt un atôme de métal, la décomposition de tous les deux finirait par être complète, de sorte qu'il ne resterait dans la cornue que du sulfate neutre. Il ne se dégage presque pas d'hydrogène sulfuré à l'état de gaz, et ni l'eau ni la liqueur éthérée du récipient n'en contiennent une quantité considérable.

La liqueur éthérée obtenue ainsi nage sur l'eau. Séparée mécaniquement de la quantité d'eau avec laquelle elle s'était condensée dans le récipient, puis purgée du sulfure d'hydrogène adhérent par l'agitation avec de l'eau, et enfin débarrassée complétement de l'eau au moyen du chlorure de calcium fondu, elle présente les propriétés suivantes : C'est un liquide incolore; il a une odeur excessivement pénétrante, qui rappelle à la fois celle de l'assa-fœtida et celle de l'ail; sa saveur est su-

crée; il s'enflamme facilement en donnant lieu à une forte odeur d'acide sulfureux.

Traité par une distillation convenable, ce produit se divise en deux corps qui diffèrent, non seulement par rapport à leur degré de volatilité, mais encore par d'autres caractères bien distincts. Je désigne préliminairement la partie la moins volatile par le nom d'*éther thialique;* l'autre partie est le corps auquel j'ai donné le nom de *mercaptan.*

Quant au premier (lequel fait toujours la plus grande partie du produit obtenu par le *protosulfure*), je me bornerai ici à citer de mon Mémoire, qu'il ne présente pas de changement par l'addition d'une dissolution alcoolique de plomb; qu'il n'agit pas du tout sur le deutoxide de mercure; qu'il n'agit presque pas sur le potassium à la température ordinaire; qu'il contient, outre le soufre, le carbone et l'hydrogène, encore de l'oxigène.

Le *mercaptan* s'obtient aussi, et même en plus grande quantité, lorsqu'on remplace, dans l'opération indiquée, le protosulfure par le *deutosulfure* de baryum (BaS^2).

Mais c'est surtout par la réaction de l'*hydrosulfure* de baryum ($BaS + H^2S$) et d'un sulfovinate, que se forme ce corps. Par cette réaction (laquelle est toujours accompagnée de quelque dégagement d'hydrogène sulfuré), il se produit pourtant aussi de l'éther thialique (ou du moins un corps qui se rapproche beaucoup de lui), mais comparativement en petite quantité.

Pour avoir le mercaptan parfaitement pur, il faut

l'extraire du *mercaptide* de mercure (voyez plus bas) au moyen de l'hydrogène sulfuré.

Le mercaptan est un liquide limpide, même à — 22°; il est sans couleur; il a une odeur qui, bien qu'elle rappelle, comme tous les autres produits de cette espèce, celle de l'ail et celle de l'assa-fœtida, est pourtant bien distincte, et qui, quant à sa pénétration, n'a presque pas de pareille. Sa saveur est, pour ainsi dire, à la fois sucrée et éthérée. Sa densité est de 0,842 à + 15°. Son point d'ébullition dans un vase de verre est à peu près + 62°. L'eau n'en dissout que peu; dans l'alcool et dans l'éther, il se dissout presque en toute proportion. Ni seul, ni dissous, il n'a d'action sur les papiers réactifs.

Une dissolution de mercaptan, soit alcoolique, soit aqueuse, donne, avec une dissolution d'acétate de plomb, un précipité abondant d'un jaune de citron; mais il n'agit pas sur le nitrate de plomb. *Versé sur le deutoxide de mercure, le mercaptan attaque cet oxide avec violence, en le transformant en un corps incolore, cristallin, et en produisant en même temps de l'eau.* Il donne le même corps avec le deutochlorure de mercure, en produisant de l'acide hydrochlorique : sur le deutochlorure d'or, il exerce une action analogue. Le deutoxide de cuivre est par lui lentement converti en un corps incolore, pulvérulent.

Le mercaptan agit, à la température ordinaire, avec beaucoup de force sur le potassium, en émettant du gaz hydrogène, et en transformant le métal en une masse saline, incolore, très soluble, soit dans l'eau, soit dans l'alcool. Ces dissolutions donnent un précipité jaune,

non seulement avec l'acétate, mais encore avec le nitrate de plomb ; elles précipitent les deutochlorures de mercure, d'or et de cuivre en blanc. Le corps incolore, cristallin, produit par la réaction du mercaptan et du deutoxide de mercure, soumis à l'état sec à l'action du gaz hydrogène sulfuré, également sec, donne du mercaptan et du cinabre sans formation aucune d'un autre corps.

La composition élémentaire du corps cristallin mercuriel est :

1 at.	de mercure....	1265,822
2	de soufre......	402,330
4	de carbone....	305,748
10	d'hydrogène....	62,398

La composition du mercaptan ne diffère par conséquent de celle-là que par deux atomes d'hydrogène, remplaçant un atome de mercure.

La constitution du mercaptan est probablement $H^2 + C^4\, H^{10}\, S^2$, et par conséquent celle du composé mercuriel $Hg + C^4\, H^{10}\, S^2$. Je désigne le dernier membre de ces composés par le nom de *merçaptum* (signifie *corpus mercurio aptum*) ; et le nom méthodique du mercaptan serait donc l'hydromercaptum, ou le mercaptide d'hydrogène.

La composition du mercaptide d'or, obtenu au moyen du deutochlorure de ce métal et du mercaptan, est $Au^2 + C^4\, H^{10}\, S^2$, et celle du mercaptide de platine est $Pt + C^4\, {}^1H^0\, S^2$. Ces deux mercaptides ne sont donc pas proportionnels aux chlorures employés. D'après cela, il se forme en même temps un autre corps qui n'est pro-

bablement que du mercaptum libre : je n'ai pourtant pas encore pu obtenir ce corps à l'état isolé.

Le mercaptide de mercure se fond à 86°. La masse, solidifiée de nouveau, ressemble, par son aspect cristallin, à du chlorate de potasse préalablement fondu; elle est sans odeur, mais, frottée, elle émet une odeur particulière. A la température de 125°, il commence à déposer du mercure; et à la température d'environ 175°, il achève sa décomposition en donnant, entre autres produits, une huile qui ressemble à l'huile thialique. Le mercaptide de mercure ne se dissout pas dans l'eau; l'alcool n'en reçoit que peu. On peut le fondre dans une dissolution concentrée de potasse sans qu'il éprouve d'altération. Les acides n'agissent presque pas sur lui à la température ordinaire, excepté l'acide nitrique.

Le *mercaptide d'or* est une masse amorphe, sans éclat, incolore. Avec l'eau, les alcalis et les acides, il se comporte à peu près comme le précédent. Il peut être chauffé jusqu'à 220° sans altération sensible. Traité dans un appareil distillatoire à une température un peu plus élevée, il donne un corps huileux particulier sans dégagement de gaz, et il reste de l'or sensiblement pur; cependant le corps huileux obtenu par cette décomposition n'est pas le mercaptum admis par l'hypothèse.

Le *mercaptide de platine*, soumis à la distillation sèche, se transforme en sulfure de platine en présentant le phénomène d'ignition.

Les *mercaptides de potassium et de sodium* conservent toujours une réaction alcaline. A l'état sec, ils supportent plus de 100° sans éprouver de changement;

mais, dissous dans l'eau, ils s'altèrent facilement par l'action de la chaleur.

Bien que la composition du mercaptan soit telle que ce corps puisse résulter de la décomposition réciproque de 1 atome d'hydrosulfure de baryum et de 1 atome de sulfovinate de baryte, il paraît pourtant que l'action entre ces deux corps n'est pas si simple, attendu qu'il se produit simultanément d'autres composés, et qu'il se forme aussi du mercaptan par la réaction des sulfovinates avec le protosulfure et avec le deutosulfure de baryum.

Mais, quoi qu'il en soit, il est très remarquable *que la composition élémentaire du mercaptan soit tout-à-fait correspondante à la composition de l'alcool;* de sorte qu'on est tenté de croire que la constitution ou le mode de composition de l'un serait aussi celle de l'autre.

Quoique la constitution du mercaptan indiquée ci-dessus paraisse s'accorder le mieux avec les expériences, il y a pourtant lieu, tant qu'on ne connaît pas le mercaptum à l'état de liberté, à demander s'il ne serait pas représenté par

(*a*) $H^2 + C^4 H^8 S + H^2 S$.

Ou (*b*) $C^4 H^8 + 2 H^2 S$.

Ou enfin (*c*) $C^4 H^{10} S + H^2 S$ (1).

Par la formule (*a*), le mercaptan serait analogue à la combinaison que j'ai appelée l'acide hydrosulfocya-

---

(1) Cette dernière formule, qui se trouve dans le résumé que j'ai donné de mon travail pour le programme de notre Société royale des Sciences pour l'année 1832-33, p. 14, a été omise dans le mémoire même.

nique hydrosulfuré (1); et par la formule (*b*), il se rapprocherait en quelque sorte de l'éther hydrochlorique, avec cette différence pourtant, qu'il contiendrait deux atomes de l'acide au lieu d'un atome.

Cependant l'effet de l'hydrogène sulfuré sur le mercaptide de mercure, l'ignition du mercaptide de platine pendant sa décomposition, et encore d'autres circonstances, semblent indiquer que le métal des mercaptides *n'y soit pas immédiatement combiné* avec le soufre, ce qui devrait pourtant être dans les hypothèses ci-dessus.

Quant aux corps que j'ai préliminairement désignés sous les noms d'huile thialique et d'éther thialique, il se peut qu'ils soient des mélanges de plusieurs substances. J'espère bientôt pouvoir donner des éclaircissemens ultérieurs sur ces corps, ainsi que sur le mode d'action des sulfovinates sur les sulfures.

Maintenant il est sans doute très probable qu'on aurait des résultats intéressans en essayant, d'un côté, de certains oxides, de certains sels proprement dits, et d'autres haloïdes que les sulfures, avec les sulfovinates; et, d'un autre côté, en substituant aux sulfovinates des sulfonaphtalates et d'autres composés plus ou moins analogues aux sulfovinates.

(*Extrait communiqué par l'auteur.*)

---

(1) Ces Annales, t. XXVI, p. 74.

Deuxième Mémoire sur la Décomposition des Roches et les Doubles Décompositions dans les Actions lentes ;

Par M. Becquerel.

§ I. *De la Formation des sous-sels.*

Le principe des doubles décompositions est connu depuis long-temps en chimie ; mais on n'a pas encore cherché à s'en servir pour expliquer les altérations qu'éprouvent certaines roches, par l'action d'eaux minérales chargées de sels alcalins, métalliques ou terreux, qui les traversent.

Les eaux minérales, en parcourant l'intérieur des montagnes, s'infiltrent à travers les roches, réagissent sur leurs élémens, et nous apportent en dissolution les parties solubles, tandis que celles qui ne le sont pas restent adhérentes à leur surface. J'ai eu l'occasion de me convaincre de l'effet de ces eaux dans plusieurs anciennes galeries de mine et dans les crevasses de plusieurs roches, notamment à Pontgibaud et à Vienne en Dauphiné. Les parois de ces galeries sont tapissées de cristaux assez gros de sélénite ou de carbonate de chaux, bien que la nature des roches de ces contrées ne soit nullement calcaire ; c'est en examinant avec soin ces formations modernes que j'ai eu l'idée de m'occuper



de l'action des eaux minérales sur les roches. Je crois que les résultats auxquels je suis parvenu ne seront pas sans intérêt pour la géologie et la chimie.

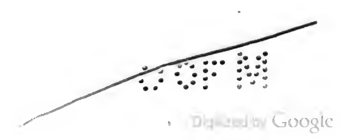
Il est nécessaire de présenter d'abord des développemens sur les transformations successives que l'on fait subir à divers composés par le moyen des doubles décompositions, pour arriver à former des composés semblables à ceux que l'on trouve dans la nature. Les doubles décompositions qui opèrent ces transformations ont une puissance d'action dont on ne connaît pas encore toute l'étendue. Je vais essayer d'en donner une idée, et, pour procéder avec méthode, je commencerai par les cas les plus simples.

Prenons une dissolution saturée ou non de nitrate ou de sulfate de cuivre, peu importe, et plongeons dedans un morceau de craie, de calcaire grossier ou de marne calcaire, enfin un morceau de calcaire poreux; voici ce qui se passe avec la dissolution de nitrate de cuivre, par exemple : le sel métallique réagit peu à peu sur le calcaire, il lui cède une portion de son acide, en chasse l'acide carbonique, et de là résultent du nitrate de chaux, qui se dissout, et du sous-nitrate de cuivre insoluble, qui se dépose en petits cristaux sur le calcaire; l'action continue, dans l'intérieur, à travers les petits interstices. Il faut donc que le nitrate de cuivre pénètre dans l'intérieur, et que le nitrate de chaux et l'acide carbonique en soient expulsés en même temps, par l'effet d'un courant dirigé en sens inverse. Des morceaux qui sont restés un mois en expérience ont été recouverts d'une couche de petits cristaux de sous-nitrate, qui

avait un millimètre d'épaisseur. En opérant avec des cristaux de spath d'Islande, ou des morceaux de spath calcaire compacte, l'action n'est que superficielle, et il est probable qu'il faudrait un temps considérable pour que la masse fût entamée. En substituant au nitrate de cuivre le sulfate, on obtient un sous-sulfate cristallisé insoluble.

Le chlorure de cuivre m'a donné également le sous-chlorure cristallisé, analogue à celui que l'on trouve dans les mines du Pérou; ces cristaux, vus au microscope, paraissent être des prismes droits rhomboïdaux.

Si l'on veut accélérer la formation de ces sous-sels, on peut employer l'action de la chaleur; mais alors les cristaux sont moins nets, et se ressentent de l'énergie de l'action que l'on a employée. Appliquons maintenant ces premières observations à la géologie : dans presque toutes les mines de cuivre où il existe des pyrites cuivreuses en décomposition, les eaux tiennent en dissolution du sulfate de cuivre. Si ces eaux, en parcourant les fissures des roches, rencontrent du carbonate de chaux, le sulfate est décomposé, et il en résulte du sous-sulfate insoluble qui cristallise, et du sulfate de chaux qui est entraîné par les eaux, et cristallise au dehors. Or, ces deux produits se forment journellement dans les mines de cuivre. N'est-il pas permis de croire, d'après cela, que les mêmes effets sont dus aux mêmes causes. Le sous-chlorure de cuivre, dont la formation est récente dans les filons, comme on le sait, peut avoir une origine semblable; car rien ne s'oppose à ce qu'il s'y rencontre aussi une dissolution de double chlorure



de cuivre et de sodium par suite de la réaction des chlorures alcalins sur les minerais de cuivre, ou bien une dissolution de chlorure de cuivre; dès lors, leur réaction sur les roches calcaires environnantes donne naissance au sous-chlorure. En soumettant à l'expérience des sels à base de fer, particulièrement le proto-sulfate, on obtient un sous-sulfate concrétionné rubigineux, qui a de l'analogie avec celui que l'on trouve dans la nature. Il se dépose en même temps une grande quantité de cristaux de sélénite.

En examinant tous ces produits, on serait tenté de les regarder comme des minéraux, tant ils en ont l'aspect. Les sels à base de fer, et en général tous les sels métalliques qui ne sont pas capables de former des sous-sels, ne donnent par conséquent aucun effet de ce genre. J'examinerai plus tard leur action sur les roches calcaires ou autres.

J'arrive maintenant aux transformations successives.

§ II. *De l'Action des bi-carbonates alcalins sur les sous-sels.*

Lorsqu'on laisse séjourner un morceau de calcaire; dont la surface est recouverte de cristaux de sous-nitrate de cuivre, dans une dissolution de bi-carbonate de potasse, étendue d'une ou de deux fois son volume d'eau, on ne tarde pas à s'apercevoir que ces cristaux prennent une teinte plus foncée, et se changent peu à peu en un double carbonate de cuivre et de potasse, qui cristallise en aiguilles. Il faut donc que, dans la réaction lente du

sous-nitrate sur le bi-carbonate, celui-ci cède une portion de son acide à l'oxide de cuivre, pour se changer en sous-carbonate qui se combine avec le carbonate de cuivre nouvellement formé.

Quant à l'acide nitrique, qui ne peut réagir sur le carbonate alcalin à cause de sa combinaison avec celui de cuivre, il se porte immédiatement sur le carbonate de chaux qui est en contact avec le sous-nitrate, le décompose, et forme un nitrate de chaux, qui est expulsé au dehors en même temps que l'acide carbonique. Aussitôt que ce nitrate est en contact avec le bi-carbonate alcalin, il s'opère encore une nouvelle décomposition, d'où résulte un carbonate de chaux, qui cristallise en très petits rhomboïdes semblables à celui de la forme primitive. La manière dont le carbonate de chaux est déposé indique son origine; car il forme des traînées tuberculeuses, dont le bout correspond toujours à un interstice du calcaire. La forme tuberculeuse est due au dégagement du gaz venu de l'intérieur avec la dissolution qui suit, en raison de l'action capillaire, la traînée déjà commencée; cette dissolution est décomposée immédiatement par le bi-carbonate.

Nous voyons donc qu'avec du calcaire poreux, tel que le calcaire grossier parisien, et des dissolutions de nitrate de cuivre et de bi-carbonate de potasse, on obtient successivement des cristaux de sous-nitrate de cuivre, de double carbonate de cuivre et de potasse, et des cristaux rhomboïdaux de carbonate de chaux. Poursuivons les transformations, pour arriver au carbonate vert de cuivre, qui constitue la malacticte.



Si, après avoir retiré de la dissolution du bi-carbonate et lavé le morceau en expérience, on le plonge dans une dissolution de sulfate de cuivre, de nouvelles réactions se manifestent insensiblement : d'une part, il y a formation d'un double sulfate de potasse et de cuivre, qui reste dissous, et de sous-sulfate de cuivre qui cristallise en aiguilles ; de l'autre, le carbonate vert, qui provient du double carbonate, se dépose en cristaux verts aciculaires ; mais on conçoit qu'il est nécessaire d'arrêter l'expérience à temps, pour ne pas décomposer ensuite le carbonate de cuivre. Il m'est arrivé une fois de trouver, sur un des échantillons, de petits cristaux bleus que je présume appartenir au carbonate anhydre.

Voilà donc des composés insolubles qui cristallisent en se formant, par cela même que les forces qui les produisent agissent lentement et sans interruption. En employant un temps indéfini et des solutions peu saturées souvent renouvelées, comme le sont les eaux minérales qui s'infiltrent dans les roches, on pourrait obtenir des cristaux d'une certaine dimension.

En soumettant au même mode d'expérimentation que le sous-nitrate de cuivre, le sous-sulfate, on obtient des résultats semblables ; la première transformation donne naissance à un double carbonate de cuivre et de potasse, que l'on traite ensuite par le sulfate de cuivre. Nous ne parlons pas du double sulfate de potasse et de cuivre qui se produit en même temps. L'art consiste donc, dans les transformations successives, à choisir des dissolutions qui réagissent très lentement sur des doubles combinaisons insolubles ; pour en retirer un des deux élémens et laisser l'autre, dont les par-



ties se groupent régulièrement. Cette méthode revient à celle que j'ai déjà fait connaître en électro-chimie pour former les sulfures, les iodures et les bromures métalliques. Seulement, j'opérais alors avec le concours des forces électriques; tandis qu'il est inutile ici.

Nous avons employé une dissolution de bi-carbonate de potasse ; mais, si nous lui en subtituons une de sous-carbonate, on obtient encore le double carbonate de cuivre et de potasse, mais qui, au lieu de se déposer en aiguilles, forme de jolis petits cristaux prismatiques hexaèdres droits.

Je me borne, dans ce mémoire, à indiquer l'action de quelques sous-sels sur les bi-carbonates ou carbonates alcalins, pour faire connaître seulement le principe des décompositions successives.

§ III. *De l'Action de quelques dissolutions salines sur les sous-sels.*

En faisant réagir les sous-sels sur des dissolutions de phosphate, d'arséniate, de chromate, d'oxalate, de tungstate, de succinate alcalins, on obtient des résultats analogues.

Si l'on met le sous-nitrate de cuivre dans une dissolution saturée de phosphate d'ammoniaque, on ne tarde pas à s'apercevoir que le sous-sel se décompose peu à peu, et qu'il se dépose sur la surface, çà et là, une multitude de cristaux limpides incolores, formant des houppes radiées, tandis que la couleur verte du sous-sel prend une teinte bleuâtre. En examinant la nature de ces produits, on trouve que les cristaux limpides sont formés de phos-

phate de chaux pur, et la partie verte d'un double phosphate de cuivre et d'ammoniaque.

Ce phosphate de chaux n'est pas phosphorescent par la chaleur, il est infusible au chalumeau, et y devient opaque en perdant son eau de cristallisation. Il est insoluble dans l'eau, même à l'aide de l'ébullition, et s'y dissout facilement au contraire quand elle est légèrement acidulée, même par l'acide le plus faible. Quoique l'analyse n'ait pas été faite, je présume que c'est le phosphate de chaux neutre, parce qu'il en possède à peu près toutes les propriétés : il est à noter que c'est précisément ce phosphate qui se trouve en dissolution dans plusieurs eaux minérales.

La théorie de la formation des phosphates à base de chaux, de cuivre et d'ammoniaque est la même que pour les produits dont il a été question dans le § II; réaction du phosphate d'ammoniaque sur le sous-nitrate de cuivre, d'où résulte un double phosphate, puis séparation de l'acide nitrique qui se porte sur le carbonate de chaux, et réaction lente de nitrate de chaux sur le phosphate d'ammoniaque, laquelle produit du phosphate de chaux et du nitrate d'ammoniaque. Dans ces décompositions il y a aussi formation de phosphate de cuivre, dont je n'ai pu me rendre compte.

Avec l'arséniate d'ammoniaque, le mode d'action est le même, mais les résultats sont différens, parce que ce sel forme une combinaison double insoluble avec l'arséniate de chaux qui provient de la réaction du nitrate de chaux sur l'arséniate d'ammoniaque. Ce double arséniate est en jolis cristaux limpides de plusieurs mil-

limètres de long ; ce sont des prismes obliques à bases trièdres. Ils deviennent opaques peu à peu en perdant leur eau de cristallisation, et leur surface se recouvre de filamens soyeux, qui annoncent une nouvelle formation. On obtient aussi directement un double phosphate, en faisant réagir lentement une dissolution d'arséniate d'ammoniaque sur du carbonate de chaux ; mais sa formation est beaucoup plus lente, ainsi que son altération à l'air. L'analyse seule pourra indiquer la différence qui existe entre ces deux composés.

L'oxalate d'ammoniaque et le tungstate d'ammoniaque se comportent comme les sels précédens, et donnent des produits analogues ; je ne m'y arrêterai pas, attendu que mon but est de faire connaître ici les circonstances qui sont nécessaires pour déterminer les formations succesives qui donnent naissance à des composés, que l'art n'a pu produire jusqu'ici. Je dirai seulement deux mots de la réaction lente du sous-nitrate de plomb obtenu avec le nitrate de plomb et le carbonate de chaux sur le chromate de potasse. Quand on laisse séjourner pendant quelques mois un sous-nitrate ainsi préparé, dans une dissolution de chromate de potasse, étendue d'une ou deux fois son volume d'eau, la surface prend, dans quelques parties une teinte rougeâtre, et il se forme insensiblement des petits cristaux très nets de chromate de plomb rouge, en prismes rhomboïdaux terminés par des sommets dièdres absolument semblables à ceux que l'on trouve à Berezoff en Sibérie. Ces cristaux ne renferment aucune trace de potasse. On conçoit comment l'opération s'est effectuée, puisqu'il n'y a qu'une simple décomposition qui s'est opérée avec beaucoup de lenteur.

§ IV. *De la Réaction du bi-carbonate de chaux sur le gypse.*

Pour arriver à déterminer le genre d'action que les eaux minérales exercent sur les roches, je prendrai successivement une dissolution de chacun des sels qui se trouvent dans les eaux, et je les ferai réagir d'abord sur les roches les plus simples, et ensuite sur les roches les plus composées. Commençons par le bi-carbonate de soude ou de potasse, et le gypse. Lorsque l'on plonge un morceau de sulfate de chaux cristallisée dans une dissolution saturée ou étendue de bi-carbonate alcalin, il y a dégagement de gaz acide carbonique; la sélénite blanchit peu à peu, se recouvre de très petits cristaux de carbonate de chaux; il se dépose aussi des cristaux de sulfate de chaux sur les parois du vase. Rien n'est plus simple que d'expliquer ces phénomènes : le sulfate de chaux étant faiblement soluble, à mesure qu'il se dissout, il est décomposé par le bi-carbonate. Mais, comme le sulfate de chaux est composé d'un atome de base et de deux atomes d'acide sulfurique, ainsi que le sulfate de potasse, et comme le bi-carbonate de potasse renferme un atome de potasse et quatre atomes d'acide carbonique, le carbonate de chaux un atome de chaux et deux d'acide, il faut nécessairement que les deux atomes de gaz deviennent libres, et se dégagent comme l'expérience l'indique.

Quand on fait réagir le sous-carbonates, les mêmes produits se forment; mais alors il n'y a plus dégagement de gaz acide carbonique, puisque la quantité que pos-

sède un atome d'alcali est saturée complètement par la chaux que l'acide sulfurique abandonne.

Tels sont les résultats généraux auxquels je suis parvenu dans l'étude que j'ai faite des doubles décompositions agissant lentement, non-seulement pour former des transformations successives, mais encore pour donner naissance à des produits tels que le carbonate de chaux cristallisé qui se trouve très abondamment dans la terre. Les indications générales que je viens de présenter peuvent suffire pour qu'on en fasse de suite les applications à la géologie ; j'en ai déjà donné quelques exemples au commencement de ce mémoire, j'ajouterai seulement que, lorsqu'une eau minérale alcaline traverse des terrains gypseux, ceux-ci doivent être peu à peu décomposés, et se changent en carbonate de chaux plus ou moins cristallin, suivant la quantité de carbonates alcalins qui se trouvent dans les eaux, et le temps pendant lequel elles ont traversé ces terrains.

Avant de terminer ce mémoire, je ferai remarquer de nouveau que nous ne pouvons pas être témoins des diverses réactions chimiques qui s'opèrent dans l'intérieur de la croûte du globe; mais, si l'on prouve que certaines circonstances, à l'aide desquelles on fait naître des réactions dans le laboratoire, se présentent dans la nature, on rend très probable la conjecture, si on ne prouve pas le fait, que de semblables phénomènes doivent s'y passer également.

Dans un autre mémoire, je continuerai à développer les avantages que l'on peut tirer des trauformations successives pour la chimie et la géologie.

Paris, 7 avril 1834.

Note sur la Vision;

Par M. Aimé.

Après avoir tracé un petit point noir sur du papier, si l'on vient à interposer entre l'œil et le point une tête d'épingle, on apercevra au bout de la tête d'épingle trois ou quatre points noirs distincts ou davantage; ces points varieront de position, suivant que l'œil fera plus ou moins d'effort pour regarder la tête de l'épingle placée à un ou deux pouces devant l'œil. Plus la distance à laquelle est placé le point est grande, plus l'expérience est facile, en supposant que l'œil le distingue toujours bien. En retirant brusquement l'épingle, l'image multiple persiste ordinairement pendant un certain temps, puis les points se rapprochent et finissent par se confondre. Il est assez difficile de bien voir cette seconde partie de l'expérience; car il est nécessaire pour son succès que l'œil conserve la même disposition qu'il avait prise pour regarder l'épingle, et toujours il tend à en prendre une autre, qui est celle qui lui convient pour bien distinguer le point.

Dans certains cas, ce phénomène se présente de lui-même; il y a alors maladie dans l'œil qui voit tous les objets ou doubles ou triples et qui ne peut plus les voir simples. Un moyen qui paraît naturel pour remédier à cette infirmité consiste à percer un petit trou dans une

carte et à regarder à travers. Si on essaie en effet de reproduire l'expérience précédente en plaçant sur l'œil un carton percé d'un petit trou, on ne voit plus rien de semblable à ce qui a été décrit.

Si, au lieu de placer devant l'œil une tête d'épingle, on met une carte percée d'un petit trou, alors il se présente un autre ordre de phénomènes. Mais ils ne se passent qu'en donnant à la carte un léger mouvement d'oscillation. Car si l'on admet, comme on le fait généralement, qu'il existe dans l'œil des parties qui soient diversement sensibles à la lumière, on accorde par cela même qu'il y a des parties chez lesquelles la durée de la sensation est plus grande que chez d'autres. Cela étant, il est clair qu'un corps mis en oscillation devant l'œil doit affecter différemment ces diverses parties de l'œil. Une carte percée d'un trou convient bien à l'expérience, car l'œil passe successivement d'une lumière assez vive à une obscurité assez intense. L'oscillation donnée à la carte doit être calculée depuis le temps de la durée de la sensation moyenne de l'œil, qui est de 0,4 de seconde. On aperçoit alors un grand nombre de petites figures ressemblant à des vaisseaux grisâtres qui se ramifient en d'autres beaucoup plus petits.

Enfin, si, au lieu de regarder à travers un petit trou, on place devant l'œil une fente horizontale très étroite, pratiquée dans une carte avec une lame de canif, on ne perçoit rien, si ce n'est quelques raies noires qui varient, comme l'a observé M. Pelet, en position et en nombre, suivant la distance de la carte à l'œil. Ces raies ne sont pas fixes, comme il le prétend. Car si l'on tient

la fente horizontalement, de manière à ce qu'elle ne puisse varier de position, et si l'on a soin de ne pas permettre à l'œil de se mouvoir en laissant les paupières libres, ce qui est facile, puisqu'il suffit de les cligner, on verra apparaître des raies nombreuses et d'une épaisseur assez considérable, et on pourra remarquer, si l'on prête quelque attention, que les raies diminuent peu à peu et disparaissent quelquefois. D'où il est permis de conclure que les raies ne sont pas fixes et qu'elles sont dues en grande partie à l'humeur qui couvre la surface de l'œil. Quand on tient la fente verticale, on est exposé à être trompé par les cils qui produisent eux-mêmes des raies bien noires et assez fixes.

Il existe de petits globules que l'on voit voyager en regardant à travers un corps étroit. On pourrait d'abord supposer qu'ils sont placés à quelque distance de soi, mais on reconnaît bientôt qu'ils sont situés ou sur l'œil ou dans son intérieur. Ils sont transparens et paraissent toujours descendre comme étant entraînés par leur poids; quelle que soit l'inclinaison que l'on donne à sa tête, ils varient de place les uns par rapport aux autres; leur mobilité ne permet pas de supposer qu'ils soient dans le cristallin. S'ils se trouvent au fond de l'œil, la direction de leur mouvement fait supposer que leur densité est moindre que celle du milieu dans lequel ils nagent. Ils peuvent se trouver aussi sur l'œil ou dans la chambre externe. Pour savoir s'ils se trouvent sur l'œil, j'ai voulu essayer de les enlever avec un linge mouillé; la difficulté de l'opération m'a fait avoir recours à une autre. Après avoir fermé l'œil complètement, je me

suis tourné du côté du soleil, et à travers la paupière j'ai aperçu les petits globules tout aussi mobiles que quand la paupière était relevée. Ils tendaient aussi à descendre comme entraînés par leur poids. Cette expérience ne doit pas être regardée comme une preuve, mais comme une probabilité que les globules se trouvent dans l'intérieur de l'œil.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. *Mai* 1834.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTRE. maxim.	minim.	ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	751,21	+14,8	74	751,77	+16,6	65	752,24	+14,8	86	753,66	+10,4	98	+16,6	+10,0	Couvert.	S.
2	755,61	+14,4	65	755,12	+19,4	60	754,41	+16,6	65	754,54	+13,5	95	+2	+12,8	Très-nuageux.	S.
3	758,14	+12,0	86	758,18	+15,4	80	757,67	+17,8	84	757,93	+13,6	95	+17,8	+12,0	Couvert.	N.
4	757,63	+18,9	40	756,83	+21,6	34	756,30	+23,1	50	756,26	+17,8	56	+23,1	+10,0	Nuages clairs.	E. S. E.
5	755,38	+20,1	50	755,15	+24,0	50	755,12	+25,8	48	759,02	+15,6	92	+25,8	+13,0	Beau ciel.	E.
6	764,65	+16,2	64	765,02	+18,9	50	764,90	+20,2	48	767,70	+15,8	53	+20,2	+11,8	Nuageux.	N.
7	769,17	+17,1	48	768,76	+19,8	40	767,41	+22,1	45	767,47	+18,2	53	+22,1	+ 9,2	Nuageux.	N.
8	765,27	+21,4	45	763,49	+24,0	40	761,82	+25,0	45	759,47	+20,2	50	+25,0	+11,8	Légers nuages.	N. E.
9	754,93	+25,6	50	753,55	+28,0	40	751,99	+28,6	40	752,21	+21,0	56	+28,6	+13,2	Nuageux.	S. O.
10	753,69	+15,8	76	753,76	+18,9	54	753,29	+20,5	45	753,69	+17,2	78	+20,5	+15,0	Couvert.	N. O.
11	752,26	+21,2	70	751,69	+24,0	60	750,60	+25,2	50	751,05	+19,0	90	+25,2	+14,0	Nuageux.	S. [illegible]
12	751,60	+22,2	60	751,10	+23,5	53	749,88	+22,7	54	749,49	+17,4	92	+23,5	+14,8	Nuageux.	S. O.
13	746,99	+17,0	66	746,87	+12,4	100	748,49	+13,8	90	750,30	+12,0	90	+20,0	+12,0	Pluie.	O.
14	754,50	+14,6	65	754,38	+17,0	49	753,91	+18,1	48	753,53	+13,0	58	+18,1	+ 9,8	Nuageux.	S. O.
15	751,62	+18,4	52	750,90	+20,0	50	750,86	+20,8	45	751,79	+16,1	77	+20,8	+11,2	Nuageux.	S. E.
16	752,89	+17,0	65	752,23	+18,8	49	751,64	+19,8	48	750,44	+15,8	50	+19,8	+12,5	Très-nuageux.	S. E.
17	746,10	+14,0	80	744,45	+19,2	61	743,40	+15,5	55	743,60	+ 9,8	96	+19,2	+ 9,8	Très-nuageux.	O. S. O.
18	746,83	+13,8	52	747,10	+15,8	45	747,44	+16,2	45	749,46	+ 9,6	50	+17,2	+ 7,5	Très-nuageux.	S. O.
19	752,09	+13,4	49	752,99	+17,4	40	753,67	+18,6	43	756,64	+14,8	54	+18,6	+ 9,0	Très nuageux.	S.
20	762,63	+17,2	50	762,33	+20,6	55	762,87	+22,2	51	764,74	+17,2	55	+22,2	+10,6	Nuageux.	N. O.
21	765,18	+19,2	54	764,37	+22,2	52	763,15	+23,6	51	762,52	+18,8	60	+23,6	+13,8	Nuages clairs.	N. E. fort.
22	764,49	+19,6	64	760,27	+23,4	60	759,03	+25,8	56	759,13	+21,2	78	+25,8	+13,4	Beau ciel.	N. E.
23	758,85	+22,0	50	758,20	+25,6	54	757,75	+27,6	55	758,86	+21,7	64	+27,6	+15,3	Beau ciel.	E.
24	760,05	+21,0	54	759,98	+24,8	50	759,55	+25,2	50	761,23	+19,2	50	+25,2	+16,2	Beau ciel.	N. E.
25	762,05	+14,8	65	761,70	+17,4	64	760,94	+19,0	50	760,60	+13,2	70	+19,0	+11,2	Légers nuages.	N. E. fort.
26	760,12	+11,2	62	759,40	+14,8	55	758,95	+16,6	42	759,30	+13,0	51	+16,6	+ 6,8	Nuageux.	F. E. fort.
27	760,14	+12,6	52	759,74	+15,2	50	758,32	+17,7	49	758,42	+13,0	74	+17,7	+ 7,3	Petits nuages.	N. E.
28	758,17	+13,4	74	757,70	+16,0	59	757,25	+17,0	53	757,98	+13,0	65	+17,0	+10,6	Nuageux.	N. N. E.
29	755,24	+12,6	50	757,91	+14,9	50	757,36	+17,2	45	758,46	+14,5	75	+17,2	+ 6,7	Nuageux.	O. N. O.
30	759,03	+16,8	55	758,76	+20,2	45	758,37	+21,6	45	759,38	+17,4	73	+21,6	+ 8,2	Beau ciel.	N. O.
31	761,37	+15,2	45	761,17	+18,0	55	760,79	+20,6	54	762,28	+16,0	53	+20,6	+10,5	Beau ciel.	N. O.
1	758,57	+17,6	60	758,16	+20,7	51	757,52	+21,5	53	758,20	+16,3	73	+21,9	+11,9	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	751,73	+16,9	61	751,45	+18,9	47	751,27	+19,3	53	752,10	+14,5	71	+20,5	+11,1	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 4,380
3	760,43	+16,2	57	759,93	+19,3	54	759,22	+21,1	50	759,83	+16,5	65	+21,1	+10,8	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse, 4,120
	757,02	+16,9	59	756,63	+19,6	51	756,11	+20,6	52	756,81	+15,8	69	+21,1	+11,2	Moyennes du mois, +18,23.	

Recherches de Chimie organique ;

Par M. J. Dumas.

Lu à l'Académie des Sciences le 13 janvier 1834.

Dans un Mémoire que j'ai eu l'honneur de communiquer récemment à l'Académie, je suis revenu, ainsi que je l'avais annoncé, sur la question des éthers, et j'ai discuté quelques uns des argumens qui nous avaient déterminés autrefois à publier sur ces corps une théorie qui a soulevé tant de discussions, qu'on peut s'étonner qu'elle ait pu résister à des attaques si vives et si répétées.

Je craindrais d'abuser des momens de l'Académie en lui retraçant l'histoire de ce point de la science avec les détails circonstanciés qui seraient nécessaires pour rendre à chacun ce qui lui appartient. Je me bornerai donc à préciser ici les idées qui ont apparu successivement.

Par des analyses précises et des comparaisons prochaines et frappantes de vérité, nous avions établi M. Boullay et moi :

1° Que l'hydrogène carboné joue le rôle d'une base, analogue à l'ammoniaque ;

2° Que l'alcool et l'éther sont des hydrates de ce corps ;

3° Que l'hydrogène carboné forme avec les hydracides des composés éthérés anhydres ;

4° Que ce même corps, avec les oxacides, forme des composés éthérés renfermant un atome d'eau.

Cette dernière règle a été plus tard étendue aux sulfovinates et aux phosphovinates.

Jusqu'à présent les lois générales de combinaison que nous avons admises n'ont rencontré qu'une seule exception; c'est celle qu'offre l'éther cyanique.

Les lois que nous venons de rappeler ne nous appartiennent point exclusivement, et déjà MM. Gay-Lussac, Chevreul et Faraday avaient émis des opinions de même nature. Mais l'autorité de leurs noms et toute la puissance des faits les plus précis, n'ayant pas encore gagné l'assentiment général, la doctrine que nous avons professée est en butte à des attaques journalières.

Les uns voient dans les combinaisons que nous venons de signaler, les élémens unis sans prédisposition quelconque.

M. Berzélius, après avoir repoussé pendant long-temps, toute interprétation de ce genre, s'est enfin laissé vaincre par l'évidence des faits, et il désigne aujourd'hui sous le nom de *formules rationnelles*, des formules analogues à celles que nous avons proposées. Mais, parmi les deux opinions qui s'étaient offertes à notre esprit et que nous avions comparées dans notre Mémoire, il préfère, en la développant, celle que nous avons abandonnée, et rejette celle que nous avons admise.

Il faut croire que les faits exposés dans notre premier travail, quoique d'accord avec notre théorie, n'étaient pourtant pas assez décisifs pour lever toutes les objections. En pareil cas, il faut tirer de la théorie toutes les conséquences qu'elle peut produire et les soumettre à l'épreuve de l'expérience. C'est ce que j'ai fait avec la confiance que cette théorie sortirait victorieuse des plus

rudes épreuves, et jusqu'à présent mes pressentimens se sont pleinement confirmés.

Dans notre opinion, l'alcool renferme de l'hydrogène à l'état d'eau et de l'hydrogène à l'état d'hydrogène carboné. La conséquence la plus claire des faits que je vais exposer, c'est que l'on peut distinguer ces deux états de l'hydrogène, au point de rendre la différence palpable et manifeste, même aux yeux des chimistes les plus prévenus. En sorte que, si je ne me suis point abusé, l'on pourra désormais décider, sans peine, si un corps organique renferme de l'eau toute formée ou de l'hydrogène différemment combiné.

On verra, du reste, que tous les faits prévus par la théorie se sont réalisés immédiatement, ou bien qu'ils étaient déjà connus comme résultats empiriques, sans liaison entre eux.

L'enchainement des détails qui suivent est si logique, et l'ordre naturel des idées m'a si bien dirigé, que je crois nécessaire de rapporter mes expériences précisément dans l'ordre selon lequel elles ont été faites.

Chloroforme.

Dans ces dernières années, MM. Soubeiran et Liebig ont découvert, à peu près en même temps, une combinaison éthérée fort remarquable qui se produit facilement en distillant de l'alcool avec du chlorure de chaux dissout dans l'eau. Ce composé se retrouve, je pense, dans certaines réactions dont la nature m'a porté à soupçonner quelque erreur dans les analyses qui en ont été publiées.

D'après M. Soubeiran, ce serait un composé de chlore,

de carbone et d'hydrogène ; ces deux derniers corps s'y trouvant dans les rapports qui constituent l'hydrogène bi-carboné. Mais il paraît que M. Soubeiran ne l'avait pas obtenu dans un état parfait de pureté.

Suivant M. Liebig, ce serait au contraire un simple chlorure de carbone, renfermant 4 atomes de carbone et 5 atomes de chlore. Les soins particuliers que M. Liebig avait mis à purifier la matière soumise à l'analyse m'avaient fait penser que la composition de ce corps était exactement connue. Il en est résulté pour moi de longues difficultés pour expliquer des phénomènes qui ne pouvaient se concilier avec cette composition. Cependant, les épreuves auxquelles M. Liebig avait soumis cette substance semblaient tellement précises et décisives, les diverses analyses qu'il en a publiées étaient si concordantes, que je pouvais difficilement supposer une erreur grave de sa part.

Toutefois, si nous avons opéré sur la même substance, il ne me paraît pas douteux que la formule de ce corps ne doive recevoir une modification très essentielle, ainsi que les expériences suivantes me semblent l'établir.

Parmi les circonstances qui m'ont paru difficiles à concilier avec la composition admise par M. Liebig, je citerai en particulier la densité de la vapeur de ce corps, qui m'a toujours paru de 4,2 environ. Ce nombre ne peut en rien se concilier avec l'analyse de M. Liebig, et je ne fais pas le moindre doute que, si cet habile chimiste l'eût déterminé, il n'eût cherché à faire disparaître quelque cause d'erreur qui lui a échappé, si nous avons opéré sur la même matière ; restriction que je fais de

nouveau, car en fait d'analyse organique, cette restriction est nécessaire.

La matière que j'ai étudiée d'abord provenait de l'action du chlorure de chaux liquide sur l'alcool. Je n'ai rien à ajouter aux détails déjà connus sur sa préparation. Séparée de l'eau par décantation, on l'agitait fortement avec cinq ou six fois son volume d'acide sulfurique concentré; on l'enlevait au moyen d'une pipette et on la distillait au bain-marie avec un peu d'acide sulfurique pur; on la rectifiait de nouveau sur le chlorure de calcium, et on répétait le traitement par l'acide sulfurique. La matière soumise à l'analyse, mise en contact avec l'acide sulfurique concentré ne lui communique pas la moindre coloration; pour se garantir de toute humidité, on a eu soin de mettre dans les flacons qui la contenaient un peu d'acide sulfurique pur, qui se rassemble au fond du flacon et se sépare très nettement de la matière. A la longue, il la rendrait acide, en y développant de l'acide hydrochlorique.

Voici les détails d'une expérience qui avait pour objet de déterminer la densité de sa vapeur :

Excès de poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air sec...	1gr,182
Température de la vapeur..........	100°
Baromètre........................	0,756
Température de l'air..............	16° c.
Capacité du ballon................	432 cm. cb.
Air restant avec la vapeur.........	2 cm. cb.

Poids du litre de vapeur à 0° et 0,76 =	5gr,456
Densité de la vapeur	4,199

La matière employée, soumise à l'analyse par les procédés et avec les précautions ordinaires, a donné les résultats suivans :

0,991 ont fourni 0,361 d'acide carbonique et 0,075 d'eau ; d'où l'on tire,

Carbone........	10,08
Hydrogène......	0,84
Chlore..........	89,08
	100,00

Cette analyse différait trop de celle que M. Liebig a publiée, pour qu'on pût s'en contenter ; j'ai donc préparé une nouvelle dose de matière, au moyen de l'alcool et du chlorure de chaux, et je l'ai soumise aux mêmes procédés de purification.

0,819 ont fourni 0,308 acide carbonique et 0,068 d'eau, ce qui donne en centièmes :

Carbone........	10,40
Hydrogène......	0,92
Chlore..........	88,68
	100,00

Ces deux analyses s'accordaient suffisamment, mais j'ai voulu néanmoins lever tous les doutes, et j'ai pris le parti de faire l'analyse du même corps obtenu au moyen de l'esprit pyro-acétique. La préparation s'exécute comme avec l'alcool, mais, ainsi que l'observe M. Liebig, on en obtient bien davantage.

Le produit purifié par l'acide sulfurique, comme dans le cas précédent, a été soumis ensuite à l'analyse.

0,699 de matière ont fourni 0,260 d'acide carbonique et 0,061 d'eau. Ces résultats donnent en centièmes :

Carbone........	10,29
Hydrogène......	0,97
Chlore.........	88,74
	100,00

Tous ces résultats s'accordent entr'eux et s'accordent fort bien aussi avec les résultats calculés d'après la formule $C^2\ H\ Ch^3$; celle-ci donnerait en effet :

C^2.....	76,52	10,24
H.....	6,25	0,83
Ch^3....	663,96	88,93
	746,73	100,00

Ces résultats s'accordent également bien avec ceux qui seraient tirés de la même formule relativement à la densité de la vapeur. On a, en effet,

$$C^2 \ldots\ldots = 0{,}8432$$
$$H \ldots\ldots = 0{,}0688$$
$$Ch^3 \ldots = 7{,}3150$$
$$\frac{8{,}2270}{2} = 4{,}113$$

Il me paraît donc certain que la substance que j'ai analysée, substance qui possède tous les caractères que M. Liebig assigne à celle qu'il a soumise à l'analyse, mais que je ne saurais assurer être parfaitement identique avec elle, possède pour formule $C^4\ H^2\ Ch^6$.

Cette composition assigne à la substance que je viens

d'examiner une formule tellement simple et pourtant si caractéristique, qu'une expérience facile pouvait en offrir la complète vérification.

En effet, la formule déjà posée plus haut $C^4 H^2 Ch$, correspond à un chlorure d'hydrogène carboné, qui est l'équivalent de l'acide formique anhydre. En conséquence, on a fait bouillir une portion de la substance avec une dissolution de potasse dans un tube fermé, et il s'est produit du chlorure de potassium et du formiate de potasse, bien que la substance n'eût pas été complètement décomposée.

La substance que je viens d'étudier ne possède pourtant pas les caractères d'un acide, et sa constitution rappelle les opinions ingénieuses émises par M. Dulong sur la nature des acides hydratés et sur le rôle essentiel que l'eau y joue pour déterminer leur réaction acide. C'est ce qui m'engage à la désigner sous le nom de *chloroforme*.

Quoi qu'il en soit, le résultat de cette analyse m'a paru assez important pour exiger encore de nouvelles vérifications.

Brômoforme.

On obtient aisément avec le brôme une combinaison analogue à celle que le chlore produit. Pour la préparer on forme du brômure de chaux, et on le traite par l'alcool ou par l'esprit pyro-acétique, précisément comme si l'on agissait sur le chlorure de chaux. Les phénomènes sont les mêmes, et l'on obtient également une liqueur huileuse pesante.

Celle-ci, agitée avec de l'acide sulfurique, gagne par le repos le fond du vase; car elle est plus lourde que l'acide sulfurique concentré. On la soutire avec une pipette et on la rectifie par distillation. Mise en contact avec du chlorure de calcium fondu, elle abandonne l'eau ou l'alcool qu'elle aurait pu conserver. Le chlorure de calcium fondu surnage, la liqueur étant plus dense que lui; il faut donc agiter de temps en temps et prolonger le contact.

Comme cette matière est moins volatile que la précédente, elle est bien plus facile à convertir en brômure de potassium et formiate de potasse, par la simple ébullition avec une dissolution de cet alcali; aussi la réaction est-elle si tranchée, qu'elle suffirait pour lever tous les doutes sur les résultats de l'analyse précédente.

Néanmoins j'ai voulu la soumettre à l'analyse élémentaire, et j'ai obtenu des résultats qui coïncident avec les précédens.

1,197 de matière ont fourni 0,232 acide carbonique et 0,050 eau.

1,348 de la même ont fourni 0,265 acide carbonique et 0,058 eau.

Ce qui représente en centièmes :

Carbone......	5,37	5,44
Hydrogène....	0,48	0,47
Brôme........	94,15	94,09
	100,00	100,00

La formule $C^2\ H\ B^3$, qui dérive de la composition du chloroforme fournirait les résultats suivans :

C^2......	76,52	4,93
H......	6,25	0,40
B^3......	1467,45	94,67
	1550,22	100,00

Iodoforme.

Il existe un corps analogue formé par l'iode, dans des circonstances semblables à celles qui ont été énoncées. On voit que je veux parler de la matière découverte par Sérullas, en traitant une dissolution alcoolique d'iode, par une dissolution alcoolique de potasse ou de soude.

Cette substance préparée par l'alcool, l'iode et la soude, fut lavée avec un grand soin, puis desséchée à l'air pendant quelques jours. Quoique la matière parût sèche, on a voulu en être parfaitement sûr; on l'a donc exposée pendant deux jours dans le vide desséché par l'acide sulfurique concentré. On l'a rapidement pesée, et on l'a soumise à l'analyse par les méthodes ordinaires, en ayant soin d'employer un tube bien sec et de l'oxide de cuivre chaud, autant que la matière a pu le supporter; c'est-à-dire à 60 ou 70° pour faire le mélange, et de l'oxide à 100°, pour remplir le tube.

Voici les résultats : 2^{gr},000 de matière ont donné 0,232 d'acide carbonique et 0,060 d'eau; ce qui donne :

Carbone..........	3,20
Hydrogène........	0,33
Iode.............	96,47
	100,00

En adoptant la formule établie plus haut, on aurait :

C^2.....	76,52	3,12
H.....	6,25	0,26
I^3.....	2369,25	96,62
	2452,02	100,00

Ce composé est donc également en correspondance avec l'acide formique anhydre, ainsi que l'analogie permettait de le prévoir. Sa formule doit se représenter par $C^4 H^2 I^6$.

Il n'est peut-être pas inutile de mentionner ici l'un des faits qui m'ont porté à soupçonner l'existence de l'hydrogène dans ce dernier produit. Il y a déjà quelques années, à une époque où l'on ignorait la nature de l'iodoforme, je voulus en essayer l'analyse. Je vis bientôt que ce corps renfermait fort peu d'hydrogène, et je voulus le soumettre à des épreuves décisives à cet égard. Je plaçai donc dans une cloche courbe, à moitié remplie d'azote sec et pur, un gramme d'iodoforme avec du potassium. Je pensais qu'en chauffant il se formerait de l'iodure de potassium, un dépôt de charbon et de l'hydrogène gazeux que je pourrais mesurer. Je chauffai doucement la cloche au moyen d'une lampe à alcool et je voyais déjà le potassium entrer en fusion et la réaction commencer, quand tout-à-coup le mélange devint incandescent, et avant que je pusse songer à prendre quelque précaution, une explosion violente brisa la cloche en mille éclats, qui vinrent s'implanter presque tous dans ma figure. L'un d'eux, long d'un pouce et très acéré, pénétra dans mon œil droit et se fixa dans la caroncule lacrymale, qui en fut coupée.

Il est possible, à la rigueur, d'expliquer cet événement, en l'attribuant au développement subit de la vapeur d'iode, mais je pense que l'existence de l'hydrogène dans l'iodoforme le rend bien plus facile à comprendre.

L'iodoforme chauffé avec une dissolution de potasse entre en fusion et semble se volatiliser en partie pendant l'ébullition. La liqueur saturée par l'acide acétique renferme beaucoup d'iodure de potassium, et, quand on la fait bouillir avec du nitrate d'argent, il y a production d'iodure d'argent et dépôt d'argent métallique. Il s'était donc formé de l'iodure de potassium et du formiate de potasse par l'action de l'iodoforme sur la potasse, comme avec les substances précédentes.

Les trois composés, dont je viens de faire connaître la nature, sont unis par des liens d'une parfaite ressemblance, et tout me porte à croire qu'on en produira d'analogues avec le soufre, le phosphore, l'arsenic et les autres corps électro-négatifs. Je ferai connaître le résultat des essais que je tente dans cette direction.

Pour saisir la théorie qui peut expliquer leur production, il fallait isoler chacune des actions qui interviennent dans le procédé employé pour leur préparation; car on a fait usage à la fois de chlore, de brôme ou d'iode et d'un alcali. J'ai donc été conduit à revoir les faits qui concernent l'action du chlore sur l'alcool, abstraction faite de l'alcali qui avait concouru à produire le chloroforme.

M. Liebig s'est occupé récemment de cette étude, et si je n'ai pas retrouvé exactement les résultats qu'il a

publiés, cela tient sans doute à quelque légère différence dans les produits que nous avons examinés. Toutefois, comme les matières que j'ai analysées m'ont offert les caractères qu'il attribue à celles dont il a tracé l'histoire, je me servirai des noms qu'il leur a imposés.

Chloral.

C'est sous ce nom, qui rappelle seulement ceux du chlore et de l'alcool, que M. Liebig désigne le produit qu'on obtient de l'action du chlore sur l'alcool.

Ayant essayé de me procurer cette substance par les moyens indiqués par M. Liebig, j'ai bientôt vu qu'il fallait en revenir à des méthodes plus expéditives. Comme j'ai préparé plus d'une livre de chloral en diverses occasions, je crois que les détails dans lesquels je vais entrer ne seront pas inutiles.

La manière la plus sûre d'obtenir le chloral consiste à soumettre l'alcool absolu à l'action du chlore sec. On se fera facilement une idée des précautions à prendre, quand je dirai que pour traiter demi-kilogramme d'alcool il faut au moins douze cents litres de chlore, et qu'il se forme environ quinze cents litres d'acide hydrochlorique gazeux.

Je prépare le chlore au moyen du peroxide de manganèse, du sel marin et de l'acide sulfurique. Le ballon qui sert à le produire ayant quinze ou vingt litres de capacité, peut recevoir de suite les matières nécessaires à la production de la totalité du chlore, de sorte qu'on n'a plus qu'à y ajouter l'acide sulfurique à mesure du besoin.

Le chlore gazeux est reçu dans un premier flacon de Woulf vide, où il se refroidit et laisse déposer une partie de son humidité. Il passe ensuite dans un second flacon qui renferme du chlorure de calcium, puis dans un troisième flacon vide et sec destiné à recevoir l'alcool, s'il survenait une absorption pendant la durée de l'expérience.

Le chlore arrive enfin dans un ballon, qui contient l'alcool et se dégage au fond de celui-ci. Le ballon porte un tube qui dirige les vapeurs d'acide hydrochlorique dans une bonne cheminée.

Onexcite vivement le courant de chlore, qui d'abord est totalement converti en acide hydrochlorique; dès que la conversion se ralentit, l'alcool se colore en jaune; alors on met quelques charbons au-dessous du ballon, et bientôt la couleur disparait. A partir de ce moment, il faut tenir l'alcool tiède et élever de plus en plus la température, tout en continuant un courant de chlore rapide, jusqu'à ce que le liquide presque bouillant n'agisse plus sur le chlore qui le traverse.

En douze heures, on peut convertir en chloral deux cents grammes d'alcool. En opérant sur cinq ou six cents grammes, l'expérience n'a jamais exigé trois journées. Il est à croire que M. Liebig a été entravé par l'appareil particulier qu'il a imaginé pour cette préparation; car il lui a fallu douze ou quinze jours, pour obtenir le même résultat.

La liqueur qui reste dans le ballon est mêlée avec deux ou trois fois son volume d'acide sulfurique concentré. Le mélange introduit dans une cornue est immédiatement soumis à une distillation ménagée. Dès la

première impression du feu, le chloral se rassemble à la surface de l'acide, sous la forme d'une huile limpide et très fluide, qui se volatilise rapidement. Un peu avant que la couche huileuse ait entièrement disparu, on arrête l'opération.

Le produit volatil obtenu est mis dans un ballon avec un thermomètre; on le fait bouillir, jusqu'à ce que son point d'ébullition s'élève à 94 ou 95°. Il est d'abord plus bas, mais bientôt il arrive vers ce terme et s'y fixe.

La liqueur restante doit être redistillée avec de l'acide sulfurique concentré, puis soumise de nouveau à l'ébullition.

Enfin, on introduit le produit dans une cornue où on a mis un peu de chaux éteinte, puis récemment calcinée au rouge; on distille au bain d'eau saturée de sel marin, et l'on a le chloral, que je regarde comme pur ou à bien peu de chose près.

Ces moyens de purification ressemblent à ceux dont M. Liebig a fait usage. Je me bornerai donc à indiquer en quelques mots leur but et leur effet.

L'acide sulfurique est employé pour séparer l'alcool qui aurait échappé à l'action du chlore. Il retient cet alcool ou le transforme en éther sulfurique. Il s'empare d'ailleurs de l'eau qui accompagnait le chloral brut. En faisant bouillir le chloral traité par l'acide sulfurique, on en sépare de l'acide hydrochlorique, de l'éther sulfurique, ou même à la rigueur de l'alcool, s'il en restait. Enfin, en le rectifiant sur la chaux vive, on s'empare de l'acide hydrochlorique restant, et, pourvu que la température soit ménagée, le chloral hydraté reste dans la

cornue ; car son point d'ébullition est bien plus élevé que celui du chloral anhydre.

M. Liebig observe, avec juste raison, qu'il faut éviter l'emploi d'un excès de chaux. En effet, dès que la matière est presque entièrement volatilisée et que la chaux se trouve en présence de la vapeur du chloral, il s'établit une réaction des plus vives ; la chaux devient incandescente, et tout le chloral se trouve détruit et remplacé par une huile jaunâtre qui se volatilise et que je n'ai pas étudiée. Il se fait du chlorure de calcium et une matière brune qui reste avec lui dans la cornue.

Quand on a du chloral anhydre, il suffit de le mêler avec son volume d'eau pour obtenir le chloral hydraté. Il se dissout avec chaleur, et la liqueur évaporée dans le vide, ou même à l'air, fournit une belle cristallisation de chloral hydraté.

Chloral anhydre. Tel que je l'ai obtenu, le chloral anhydre est un liquide incolore, comme huileux, neutre, sans action sur les sels d'argent, d'une odeur pénétrante particulière. Il est très caustique, surtout quand la peau se trouve exposée à sa vapeur bouillante.

L'acide nitrique m'a paru sans action sur lui, même à chaud. On peut le faire bouillir dans le chlore gazeux ou l'exposer au soleil dans un flacon rempli de chlore, sans qu'il éprouve d'altération ; il se colore seulement en jaune, dès qu'il a le contact du chlore, en dissolvant un peu de gaz.

Quand le chloral a été séparé par la simple action de l'acide sulfurique à froid, puis distillé sur la baryte, il peut contenir jusqu'à 20 ou 21 centièmes de charbon, mais alors la densité de sa vapeur ne s'élève guère au-

dessus de 4 ou de 4,4 ; c'est un indice de la présence de l'alcool ou de l'éther acétique dans la matière. Je cite ici l'éther acétique, sans en avoir la preuve directe, mais on verra plus loin pourquoi je suis disposé à y admettre un mélange de ce corps.

Quand le chloral a été purgé, *une seule fois*, par l'acide sulfurique chaud, par l'ébullition et la distillation sur la chaux, la densité de sa vapeur s'élève jusqu'à 5,0 environ.

Voici les détails d'une expérience de ce genre :

Différence du poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air....	0gr,487
Température de la vapeur..........	159°
Baromètre......................	0,763
Capacité du ballon................	176 cm. cb.
Température de l'air..............	11°,5
Air restant.....................	2 cm. cb.

Poids du litre du chloral	6,477
Densité de sa vapeur........	4,986

Le chloral soumis à cette expérience a été analysé, par les moyens ordinaires, avec le plus grand soin.

0,696 ont donné 0,426 acide carbonique et 0,051 eau.

0,690 du même, décomposé par la chaux vive, ont produit 1,975 de chlorure d'argent. Pour éviter l'ignition trop vive que le chloral produit avec la chaux, on a eu soin d'étendre le chloral d'un volume égal d'alcool à peu près.

D'où l'on tire les résultats suivans :

Carbone.........	16,9
Hydrogène.......	0,8
Chlore..........	70,7
Oxigène.........	11,6
	100,0

Relativement au carbone et à l'hydrogène, ces résultats s'accordent avec toutes les analyses de chloral, *purifié une fois*, que j'ai faites; seulement, quand le chloral présente une densité de vapeur plus faible, le carbone s'élève jusqu'à 17,2 et l'hydrogène jusqu'à 1,0; mais alors le point d'ébullition d'un tel chloral n'est pas constant.

Éclairé par les recherches précédentes, qui avaient été faites sur du chloral purifié par une seule distillation sur l'acide sulfurique, une ébullition soutenue jusqu'à ce que le point d'ébullition devînt fixe et une rectification sur la baryte, j'ai repris entièrement la préparation de ce produit.

Sur une nouvelle dose de chloral brut, j'ai fait le traitement par l'acide sulfurique, l'ébullition et la baryte. Je l'ai repris ensuite dans le même ordre, mais j'ai eu soin de diviser la matière provenant de la dernière rectification sur la baryte en trois époques. J'ai mis de côté le premier quart, j'ai recueilli ensuite la moitié du produit, puis le dernier quart. J'ai soumis à l'analyse le produit moyen qui pesait deux onces et plus, et qui devait être du chloral débarrassé de tout corps plus volatil ou moins volatil que lui.

Voici les résultats de son analyse :

I. 0,506 donnent 0,036 eau et 0,304 d'acide carbonique.

II. 0,631 *id.* donnent 0,045 eau et 0,379 acide carbonique.

0,437 *id.* ont fourni 1,266 chlorure d'argent fondu.

L'on a donc obtenu :

	I.	II.
Carbone........	16,62	16,61
Hydrogène......	0,78	0,79
Chlore.........	71,60	71,60
Oxigène........	11,00	11,00
	100,00	100,00

On a pris ensuite la densité de sa vapeur par les moyens ordinaires, et on a obtenu les résultats exprimés ci-dessous.

Excès de poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air......	0,684
Température de la vapeur..........	135°
Baromètre.........................	0,766
Température de l'air..............	13°
Capacité du ballon................	212 cm. cb.
Air restant à 11° c...............	0,3 cm. cb.

Poids du litre à 0° et 0,76...	6,675
Densité de la vapeur........	5,13

Fondé sur ces nouveaux résultats, je crois pouvoir indiquer, comme je l'ai fait plus haut, cette double série de rectifications comme éminemment propre à donner du chloral d'une pureté absolue. C'est sur ce

dernier que j'ai étudié les caractères que j'assigne à cette substance.

Les divers résultats de mes analyses donnent pour la formule du chloral C^8 H^2 Ch^6 O^2, qui fournit les rapports suivans :

C^8......	306,08	16,6
H^2......	12,50	0,7
Ch^6.....	1327,92	71,9
O^2......	200,00	10,8
	1846,50	100,0

En calculant, d'après la même formule, la densité de la vapeur du chloral, on trouve les nombres suivans :

C^8......	3,3744
H^2......	0,1376
O^2......	2,2052
Ch^6......	14,5296
	20,2468

$$\frac{20,2468}{4} = 5,061$$

Il est clair que les résultats calculés s'accordent, dans les deux cas, avec ceux que donne l'expérience, à cela près que le chloral soumis en premier lieu à l'analyse renfermait encore un centième environ de matière étrangère, soit de l'alcool, soit de l'éther acétique; ce qui fait que la densité de sa vapeur est un peu faible, le chlore un peu faible aussi et le charbon un peu fort. Mais ces diverses erreurs, de nature insignifiante, quand il s'agit surtout d'une matière aussi difficile à purifier que le chloral, ont disparu par la seconde rectification.

Le chloral, en présence d'une base, comme la potasse, la soude, la baryte, etc., et même avec l'ammoniaque liquide, se convertit, sous l'influence de l'eau, en chloroforme et en acide formique. Sa formule explique parfaitement cette réaction. En effet, le chloral se représente par du chloroforme et de l'oxide de carbone, à volumes égaux, et l'on sait que l'oxide de carbone, en s'unissant à l'eau, peut constituer de l'acide formique.

La réaction du chloral, en pareil cas, se représenterait donc de la manière suivante :

$$C^3\ O^2\ H^2\ Ch^6 + H^2\ O = C^4\ H^2\ O^3 + C^4\ H^2\ Ch^6.$$

Mais, comme le chloroforme lui-même peut donner naissance à un chlorure métallique et à un formiate en présence d'une solution alcaline bouillante, on conçoit qu'une portion de ce corps sera décomposée précisément de cette manière, et d'autant plus qu'elle se trouve exposée à l'état naissant à l'action de la base. De là, une nouvelle quantité de formiate et une certaine quantité de chlorure.

J'aurais certainement soumis ma formule à cette épreuve, si une expérience de M. Liebig ne m'avait donné le moyen de m'en dispenser. Il a vu que dans les produits de la décomposition du chloral par l'eau de baryte, pour 1 atome de chlorure de barium formé, il y avait 2,1 atomes de formiate de baryte. Je trouve par ma formule qu'il a dû s'en produire 2,2, ce qui s'accorde mieux avec l'expérience que le calcul établi par M. Liebig lui-même ; car il admet qu'il a dû s'en faire 2,5 atomes.

Chloral hydraté.

J'ai dit plus haut que le chloral se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur, et que la dissolution exposée au vide sec s'y concrète en une masse blanche cristallisée. On obtient le même résultat par une évaporation spontanée à l'air ; le chloral cristallise alors plus régulièrement et affecte la forme rhomboïdale. Il ne faut pas laisser ce produit à l'air trop long-temps, car il s'y volatilise à la manière du camphre commun.

L'analyse du chloral hydraté m'a paru facile et digne d'attention comme moyen de vérification pour les formules précédentes. Celui que j'ai analysé avait toujours été desséché dans le vide, après avoir été réduit en poudre ; car les masses cristallines qu'il produit d'abord retiennent de l'eau interposée. Malgré tous mes soins, je n'ai pas su me mettre entièrement à l'abri de cette cause d'erreur; mais, au moins je crois l'avoir réduite au point de la rendre presque insensible dans ses effets.

I. 0,762 de matière ont donné 0,387 acide carbonique et 0,117 eau.

II. 0,487 *id.* ont donné 0,254 acide carbonique et 0,080 eau.

III. 0,757 *id.* ont fourni 0,393 acide carbonique et 0,114 eau.

0,400 *id.* ont donné 1,020 chlorure d'argent fondu.

IV. Enfin, de nouveau chloral hydraté, desséché avec les plus grands soins et brûlé de la manière la plus lente, a donné les résultats suivans :

0,500 produisent 0,267 acide carbonique et 0,085 eau.
0,700 *id.* donnent 1,795 chlorure d'argent fondu.

	I.	II.	III.	IV.
Carbone......	14,53	14,43	14,3	14,77
Hydrogène....	1,74	1,82	1,7	1,88
Chlore.......	»	»	62,9	63,34
Oxigène......	»	»	21,1	20,01
			100,0	100,00

Ces analyses conduisent à la formule suivante qui est fort simple : $C^8\ H^2\ Ch^6\ O^2 + H^4\ O^2$; où l'on suppose chaque volume de chloral combiné avec un volume de vapeur aqueuse. Si l'on calcule, en effet, les proportions centésimales du chloral hydraté d'après cette formule, on trouve des nombres fort rapprochés des précédens :

C^8......	306,08	14,7
H^6......	37,50	1,7
Ch^6....	1327,92	64,1
O^4......	400,00	19,5
	2071,50	100,0

J'ai trouvé, comme on peut voir, le chlore un peu faible, mais la différence, insignifiante du reste, entre le calcul et l'analyse tient, sans aucun doute, à la difficulté que l'on éprouve, soit à dessécher également la matière, soit à opérer sa décomposition entière par la chaux, car cette décomposition marche brusquement et avec une ignition qui la rend difficile à régler.

D'après la composition que je trouve au chloral hy-

draté, on voit qu'il peut se représenter par de l'acide hydrochlorique et de l'oxide de carbone, mais rien n'indique que les élémens y soient combinés sous cette forme, et tout prouve, au contraire, que c'est une simple combinaison de chloral et d'eau.

En effet, la densité de sa vapeur s'est trouvée égale à 2,76. Or, si on prend la densité du chloral hydraté et celle de la vapeur aqueuse à volumes égaux, on trouve :

1 vol. chloral......	5,061
1 vol. vapeur d'eau.	0,620

$$\frac{5,681}{2} = 2,840$$

Ainsi le chloral hydraté se compose d'un volume de chloral anhydre et d'un volume de vapeur d'eau sans condensation.

Il existe des rapports incontestables entre le chloral hydraté et le produit cristallisé que j'ai obtenu en traitant l'acide acétique par le chlore sous l'influence solaire; toutefois, ces deux corps pourraient bien, malgré ces rapports, constituer des matières distinctes.

Je reprendrai bientôt mes expériences sur cet objet, et l'on verra, quand les vérifications qui me restent à faire seront terminées, combien cette étude offrait de difficultés, par suite de la complication extraordinaire des produits.

Chloral insoluble.

Sous ce nom, M. Liebig désigne une substance singulière qui se forme quand on abandonne le chloral

à l'action de l'acide sulfurique concentré à la température ordinaire. Pour l'obtenir, j'ai mis dans un flacon à l'émeril du chloral pur avec cinq ou six fois son volume d'acide sulfurique du commerce. Le flacon était bouché. Le lendemain le chloral se trouva converti en une substance blanche, opaque et assez ferme. On attendit quelques jours, puis on délaya le tout dans de l'eau en ayant soin de broyer la matière pour en rendre le lavage plus facile. On passa le tout sur un filtre qui fut lavé à l'eau bouillante, tant que la liqueur parut acide.

La poudre blanche restée sur le filtre fut séchée à l'air, puis dans le vide ; mais, comme on s'aperçut que la matière perdait toujours de son poids dans le vide sans changer sensiblement de composition, on fit des analyses sur la matière simplement séchée à l'air, et elles donnèrent les mêmes résultats que celles qu'on avait faites après l'exposition de la matière au vide. Il paraît donc que cette matière peut se sublimer dans le vide sec.

Ce produit possède quelques propriétés singulières. Il est à peu près insoluble dans l'eau, même bouillante. L'alcool, l'éther ne le dissolvent pas non plus. L'acide sulfurique chaud, les alcalis dissous, se comportent avec lui à peu près comme avec le chloral. Quand on le chauffe au bain d'huile à 150°, et même à 200°, on le voit se distiller sans fondre. Le produit distillé est pourtant très fluide et cristallise à la manière du chloral hydraté. Il est resté une trace inappréciable de charbon. Ainsi il paraît que la matière se volatilise en entier, mais modifiée.

Toutes ces propriétés conviendraient si bien à une

substance isomérique avec le chloral hydraté, que je présumais qu'en l'analysant je retomberais à peu près sur la composition de ce dernier. Mais bien au contraire, j'ai trouvé à ce chloral insoluble une composition qui annonce qu'il s'est formé par suite d'une réaction assez compliquée entre les élémens du chloral. J'ai donc répété plusieurs fois les analyses avec la précaution d'employer de nouveaux produits, et, comme la composition s'est montrée constante, et que d'ailleurs il est facile, en raison de l'insolubilité de la matière, de la préparer pure et homogène, je ne pense pas qu'il ait pu se glisser aucune erreur dans les analyses.

Voici les résultats que j'ai obtenus :

I. 0,500 ont fourni 0,322 acide carbonique et 0,050 d'eau.

II. 0,300 ont donné 0,192 acide carbonique et 0,034 eau.

III. 0,463 ont fourni 0,297 acide carbonique et 0,046 d'eau. Dans cette analyse, craignant que le produit ne renfermât de l'acide sulfurique, on avait forcé les gaz à passer dans un tube qui renfermait du peroxide de plomb et du borax calciné ; mais cette précaution n'a rien changé aux résultats.

0,186 du même produit ont fourni 0,514 de chlorure d'argent fondu.

Il était inutile de multiplier davantage ces analyses qui s'accordent fort bien avec celles de M. Liebig, à cela près d'une légère différence de 0,005 pour le chlore.

Ces résultats donnent en centièmes :

	I.	II.	III.
Carbone	17,82	17,70	17,75
Hydrogène ..	1,11	1,20	1,10
Chlore......	»	»	67,74
Oxigène	»	«	13,41
			100,00

Une formule assez simple C^3 H O Ch^2 semblerait se rapporter à cette analyse, mais elle donnerait 17,2 de carbone et 66,7 de chlore, nombres qui sont décidément trop faibles. La dernière des analyses qui se trouvent énoncées plus haut a eu précisément pour objet de vérifier les résultats relativement à cette formule. On voit qu'ils ont donné des nombres identiques avec ceux qui provenaient des expériences précédentes. La formule brute qui se rapporte à la moyenne des analyses est assez compliquée ; elle est représentée par C^{24} H^8 Ch^{16} O, qui donne en effet :

C^{24}......	918,24	17,62
H^3.......	50,00	0,96
Ch^{16}.....	3541,12	67,98
O^7.......	700,00	13,44
	5209,36	100,00

En comparant cette formule avec celle du chloral, on voit qu'elle se représente par trois atomes de chloral qui auraient perdu deux atomes de chlore et gagné un atome d'eau.

Si nous revenons maintenant sur l'ensemble des résultats qui précèdent, nous voyons qu'il est facile de

représenter non-seulement toutes les réactions qui s'y trouvent examinées, mais encore beaucoup d'autres qui, au premier abord, en paraissent peu rapprochées.

Quand on soumet l'alcool à l'action du chlore, en épuisant l'action de ce gaz, on voit que l'alcool conserve son carbone intact, son oxigène tout entier, et qu'il perd dix atomes d'hydrogène sur douze en gagnant six atomes de chlore. La réaction exige :

4 vol. alcool = {4 vol. hydrogène carboné = C^8 H^8
{4 vol. vapeur d'eau..... = H^4 O^2
16 vol. de chlore.

Elle fournit en définitive

20 vol. d'acide hydrochlorique = C^{10} H^{10}
4 vol. de chloral.......... = C^8 O^2 H^2 Ch^6.

Ainsi, en définitive, chaque volume d'alcool donne un volume de chloral.

En étudiant attentivement ces résultats, on voit en outre que les dix volumes d'hydrogène enlevés à l'alcool ont été remplacés par six volumes de chlore seulement. Or, je savais, par des expériences relatives à l'action du chlore sur l'essence de térébenthine, que chaque volume d'hydrogène enlevé était remplacé par un volume égal de chlore, ce qui s'accorde du reste avec le résultat obtenu par M. Gay-Lussac en traitant la cire par le chlore. Je devais donc m'attendre que les dix volumes d'hydrogène perdus par l'alcool y seraient remplacés par dix vol. de chlore, ce qui n'a pas eu lieu.

La cause de cette différence est facile à saisir. L'al-

cool peut être représenté par de l'eau et de l'hydrogène carboné, et dès que l'on admet que le chlore agit sur l'hydrogène de l'eau tout autrement que sur l'hydrogène de l'hydrogène carboné, on tient la clef de l'anomalie apparente que l'on vient de signaler.

On admettra donc que le chlore et l'alcool représentent ici de l'hydrogène carboné, de l'eau et du chlore. Ces corps mis en présence, le chlore déterminerait la décomposition de l'eau, s'emparerait de l'hydrogène pour former de l'acide hydrochlorique, et laisserait à l'hydrogène carboné la faculté de s'unir à l'oxigène de l'eau. On aurait ainsi $C\ H^{12}\ O^{2} + Ch^{4} = C^{8}\ H^{8}\ O^{2} + Ch^{4}\ H^{4}$.

Mais la formule $C^{8}\ H^{8}\ O^{2}$ n'étant autre chose que celle de l'éther acétique, on fut conduit à vérifier si en effet la production de cet éther pouvait avoir lieu dans ces conditions.

Dans un flacon renfermant trois litres de chlore sec, on a versé 6 grammes d'alcool, ce qui correspond à peu près aux proportions indiquées par la formule. Le flacon s'est échauffé fortement, le chlore a disparu en peu de temps, et la liqueur versée dans une cornue avec un excès de craie s'est séparée en deux couches, dès la première impression de la chaleur. L'une d'elles, légère, très fluide et éthérée, s'est distillée entièrement au bain-marie. Elle était parfaitement neutre et possédait, au plus haut degré, les caractères de l'éther acétique.

En mettant dans de l'alcool de la chaux par portions à mesure que le courant de chlore les fait disparaître, on peut graduer l'action à volonté. On obtient ainsi de l'éther acétique en quantités plus grandes que par le moyen précédent.

Enfin, quand on prépare l'éther chlorique, et qu'on a séparé celui-ci de la liqueur qui le surnage, il suffit de saturer cette liqueur par la craie et de la distiller au bain-marie pour y reconnaître la présence de l'éther acétique. Plusieurs chimistes en ont déjà signalé la présence dans ce dernier produit.

Mais il paraît probable que l'éther acétique, premier produit de l'action du chlore sur l'alcool, disparaît à mesure que l'éther chlorique prend naissance. En effet, si l'on prend de l'alcool traité par le chlore jusqu'à ce que l'éther commence à se manifester, on en retire beaucoup d'éther acétique. Si on prend au contraire de l'alcool traité par le chlore jusqu'à ce que l'éther chlorique cesse de se produire, on n'y trouve plus que des traces d'éther acétique appréciables seulement à l'odeur, mais qu'on ne peut séparer ni par l'eau ni par la dissolution de chlorure de calcium.

Ceci posé, on voit que, sous l'influence de la première réaction du chlore, il peut se produire d'abord avec 4 vol. d'alcool, 2 vol. d'éther acétique; l'alcool perdant 4vol. d'hydrogène et produisant 8 vol. d'acide hydrochlorique, sans que le chlore s'unisse aux autres élémens de l'alcool. On ne veut pas dire que la portion d'alcool, qui se change en chloral, passe par l'état d'éther acétique. Il est peu présumable que cette transition ait lieu, on veut montrer seulement que l'hydrogène de l'eau disparaît sans être remplacé par le chlore.

Quoi qu'il en soit, à partir de ce point, qui marque la limite à laquelle toute l'eau de l'alcool a disparu, l'action du chlore rentre dans la règle indiquée plus haut. Il nous reste en effet un premier résidu, C^8 H^8

O^2, qui, en perdant H^6, gagne précisément Ch^6 pour constituer les 4 vol. de chloral.

Ainsi, en divisant la réaction en ces deux époques, on aurait les rapports suivans :

$$C^8\,H^8 + H^4\,O^2 + Ch^4 = C^8\,H^8\,O^2 + Ch^4\,H^4,$$
$$C^8\,H^8\,O^2 + Ch^{12} = C^8\,H^2\,Ch^6\,O^2 + Ch^6\,H^6.$$

Rapports qui sont précisément tels que les eût indiqués la théorie, qui consiste à regarder l'alcool comme étant formé de volumes égaux de vapeur d'eau et d'hydrogène carboné. Quand on examine de tels faits avec attention, il reste peu de doutes dans l'esprit sur la véritable nature de l'alcool.

La règle relative à l'action du chlore qui découle des expériences précédentes s'appliquera certainement à tous les corps capables de réagir comme déshydrogénans. Je l'ai essayée dans le but de me rendre compte de quelques unes des réactions les plus nettes de la chimie organique, comme on va le voir dans les exemples suivans.

1° Il est constant aujourd'hui que l'alcool se convertit en acide acétique par une simple absorption d'oxigène et avec formation d'eau. A défaut d'expériences directes décisives, les analyses de l'alcool et de l'acide acétique étant mises en regard, il ne peut rester le moindre doute à ce sujet.

Il est clair qu'en agissant sur l'alcool, l'oxigène ne peut produire aucun effet sur l'eau qu'il renferme, et que, s'il agit sur l'hydrogène carboné, il doit à chaque

atome d'hydrogène qu'il fait disparaître le remplacer par un demi-atome d'oxigène. C'est en effet ce qui se passe dans l'acétification. En faisant agir l'oxigène sur l'hydrogène carboné de manière à lui enlever 4 volumes d'hydrogène, ils doivent être remplacés par 2 vol. d'oxigène, et ceci admis, l'alcool se trouve converti en acide acétique.

On a en effet :

$$\frac{\begin{matrix} C^8\,H^8 \\ H^4\,O^2 \end{matrix}}{C^8\,H^{12}\,O^2 \text{ alcool,}} + O^4 = H^4\,O^2 + \frac{\begin{matrix} C^8\,H^4\,O^2 \\ H^4\,O^2 \end{matrix}}{C^8\,H^8\,O^4 \text{ acide acétique hydraté.}}$$

Cette explication me paraît vraie ; c'est d'ailleurs la première fois que l'on tente d'exprimer d'une manière rationnelle le changement si facile de l'alcool en acide acétique ; mais on ne manquera pas maintenant de trouver quelque variante à cette théorie.

2° En partant du point de vue que je viens d'exposer, on voit que, si l'on enlève à l'hydrogène carboné la totalité de son hydrogène, il ne faudra pas moins de 4 atomes d'oxigène pour le remplacer. L'alcool ainsi modifié se trouverait converti en acide formique.

On aurait donc pu, cette théorie étant bien comprise, prévoir avec certitude que, sous une influence oxidante plus énergique que celle de l'air, l'alcool se convertirait en acide formique. C'est précisément ce que M. Dœbereiner a réalisé depuis long-temps en soumettant à la distillation un mélange de peroxide de manganèse, d'acide sulfurique et d'alcool affaibli.

On exprime aisément les résultats obtenus de la manière suivante :

de l'acide acétique, comment l'eau de l'alcool demeure intacte et rentre dans le nouveau composé pour compléter les élémens de l'acide.

3° La liqueur des Hollandais, sur laquelle nous avons récemment publié des observations, M. Liebig et moi, serait composée, d'après mon analyse, de volumes égaux de chlore et d'hydrogène carboné, tandis que M. Liebig y admet 16 volumes de carbone, 15 volumes d'hydrogène et 8 vol. de chlore. Comme cette liqueur m'offrait une occasion de vérifier la règle que je viens d'établir, et que je désirais depuis long-temps, d'ailleurs, reprendre son analyse, je l'ai refaite avec soin.

J'ai préparé quelques onces de liqueur, en faisant arriver dans un ballon, l'hydrogène carboné produit par un kilogramme et demi d'alcool, en même temps qu'on y dégageait du chlore humide. On a toujours eu soin que le chlore ne fût pas en excès.

Le produit lavé à l'eau, puis lavé à l'eau de potasse, a été décanté et distillé au bain-marie sur du chlorure de calcium. Il est resté dans la cornue de l'éther chlorique, ainsi qu'on pouvait le prévoir.

Comme il avait pu passer un peu d'éther chlorique à la distillation, on a distillé de nouveau au bain-marie la matière sur de la potasse en morceaux. Le résidu, légèrement bruni, indiquait bien, en effet, que quelque peu d'éther chlorique avait été décomposé par la potasse.

On a repris la matière, et après l'avoir agitée avec de l'acide sulfurique concentré, on l'a distillée au bain-marie avec cet acide.

Enfin, on l'a distillée sur de la baryte anhydre finement pulvérisée. Un thermomètre plongeant dans la cornue a

constamment indiqué 85° c. pendant toute la durée de la distillation; le baromètre étant à 0,770.

La liqueur que j'ai analysée autrefois bouillait à 86°; cette différence peut bien tenir au thermomètre. La liqueur analysée par M. Liebig bouillait à 82°,4. Je n'ai jamais eu de liqueur bouillant aussi bas.

Celle que j'avais obtenue par ce dernier traitement sur la baryte m'a donné les résultats suivans à l'analyse.

0,589 matière ont produit 0,219 eau et 0,528 acide carbonique; ce qui fait :

Carbone........	24,80
Hydrogène......	4,13
Chlore.........	71,07
	100,00

D'après la formule généralement admise et que mes anciennes expériences confirmaient, on aurait

C^2......	76,52	24,65
H^2	12,50	4,03
Ch	221,32	71,32
	310,34	100,00

On voit que ma nouvelle analyse s'accorde aussi bien avec le calcul qu'une analyse quelconque puisse le faire.

Je ne puis m'expliquer les différences qui existent entre ce résultat et celui de M. Liebig. Peut-être la liqueur des Hollandais est-elle quelquefois accompagnée d'une autre substance, mais la constance du point d'ébullition de la mienne, pendant toute la durée de sa dis-

tillation me porte à croire qu'elle ne renfermait rien d'étranger.

En attendant, je puis admettre que la liqueur que j'ai analysée renferme le chlore et l'hydrogène bicarboné à volumes égaux, et je puis partir de là pour étudier une réaction fort nette qui rentre dans la règle que je viens d'établir. On sait que le chlore en agissant sur elle, à la lumière solaire, produit un chlorure de carbone absolument exempt d'hydrogène. Il doit donc se former quatre volumes d'acide hydrochlorique, tandis que deux volumes de chlore rentrent dans le composé produit. Ainsi, d'après la règle, il se formera un chlorure de carbone renfermant deux volumes de carbone et trois volumes de chlore. Or, c'est là précisément le chlorure que M. Faraday a obtenu.

4° Les chimistes savent que l'acide hydrocyanique, en passant à l'état d'acide chlorocyanique, perd un volume d'hydrogène et gagne précisément un volume de chlore.

Il n'est pas facile de multiplier ces exemples, même en se mettant en dehors de l'alcool, en sorte que, pour montrer que cette loi mérite peut être quelque confiance, je crois devoir l'appuyer encore sur les faits suivans qui sont bien constatés.

5° L'huile d'amandes amères, débarrassée d'acide hydrocyanique se change à l'air en acide benzoïque. Elle perd dans ce cas deux volumes d'hydrogène et en gagne précisément un d'oxigène, comme l'indique la règle précédente.

Le même corps traité par le chlore perd deux vo-

lumes d'hydrogène et gagne précisément deux volumes de chlore, comme on aurait pu le prévoir.

Il n'est donc pas trop hasardé d'établir en principe, que lorsqu'une substance organique hydrogénée est soumise à l'action d'un corps déshydrogénant, elle s'approprie une portion de ce corps *équivalente* à celle de l'hydrogène qu'elle perd. Bien entendu que, si le produit formé ainsi peut s'unir ensuite à la matière réagissante, la combinaison pourra s'effectuer et masquera les véritables caractères de la réaction; mais une fois prévenu, il sera facile de démêler les produits primitifs des produits consécutifs.

Les chimistes auront de si fréquentes occasions de soumettre cette règle à l'épreuve de l'expérience, que l'on peut espérer qu'en peu de temps on saura jusqu'à quel point elle mérite d'être généralisée.

6° Je signalerai encore un fait remarquable en ce que l'explication que j'en donne peut servir, jusqu'à un certain point du moins, à corroborer les résultats observés par un grand nombre de chimistes, et que M. Berzélius se refuse à admettre.

Il s'agit de la composition du sucre. L'illustre chimiste suédois y admet plus d'hydrogène qu'il n'en faut pour constituer de l'eau avec son oxigène. MM. Gay-Lussac et Thenard, Prout, moi-même et tous les chimistes qui ont essayé son analyse n'y trouvent pas d'hydrogène en excès, ce qui est d'accord avec la formule rationnelle du sucre que nous avons donnée d'après l'action connue des fermens. Nous considérons le sucre comme un éther carbonique.

Eh bien, l'on sait depuis long-temps que le sucre

oxidé par l'acide nitrique se convertit en acide oxalique, et, si ma règle est juste, il doit en être ainsi d'après notre formule, car le sucre contient 12 atomes de charbon, 5 d'oxigène et 10 d'hydrogène. Si sur ces 10 at. d'hydrogène 2 sont à l'état d'eau, ils doivent disparaître sans remplacement, les 8 autres sont remplacés par 4 atomes d'oxigène, qui, réunis aux 5 atomes d'oxigène que le sucre renferme, et à tout le carbone, donnent $C^{12} O^9$, c'est-à-dire 3 atomes d'acide oxalique.

Si le sucre ne contenait pas un atome d'eau combiné, la règle que je pose aujourd'hui ne lui serait pas applicable.

7° Quand on met l'acide formique, en contact à chaud, avec les oxides ou les sels d'argent et de mercure, il se convertit en acide carbonique. Or, dans $C^4 H^2 O^3$, on ne peut éliminer H^2 sans le remplacer par O, ce qui donne $C^4 O^4$.

8° L'acide oxalique traité par l'acide nitrique bouillant se convertit en acide carbonique, et l'on voit, en effet, que $C^4 O^3, H^2 O$ renfermant l'hydrogène à l'état d'eau, celui-ci doit disparaître sans remplacement, ce qui laisse $C^4 O^4$.

Tous ces faits nouveaux, ou déjà connus, se rattachent si étroitement à la théorie professée dans notre Mémoire sur les éthers, que j'ai lieu de penser qu'elle sera désormais considérée comme un guide, qui mérite quelque attention. Du reste, j'ai encore à éclaircir divers points que je regarde comme douteux ; je le ferai aussi promptement que mes occupations pourront le permettre, et j'aurai l'honneur de communiquer à l'Académie mes résultats quels qu'ils soient. On sent bien

que, puisque notre théorie est encore debout, malgré tant de recherches nouvelles, elle pourrait succomber devant des faits qui ne nous étaient pas connus, sans qu'il y eût aucun reproche à nous faire. Cette théorie aurait fait son temps comme tant d'autres, et elle aurait rendu à la science un grand service en imprimant à la chimie organique un mouvement qui ne peut être contesté.

Notes ajoutées à l'impression.

Je saisis cette occasion pour donner aux chimistes quelques éclaircissemens au sujet des reproches qui me sont adressés par M. Liebig dans son dernier Mémoire. Je me borne à rectifier les faits, sans entrer, relativement à mes opinions, dans une discussion plus etendue qui trouvera sa place ailleurs, et qui ne se fera pas long-temps attendre.

I. On trouve dans notre Mémoire sur les éthers (*Ann. de Ph. et de Chim.*, t. XXXVII, p. 37) la phrase suivante : « 25 gr. d'éther oxalique pur ont été placés « dans une cornue tubulée. La tubulure recevait un petit « tube qui conduisait du *gaz ammoniac sec* sur l'éther. »

M. Liebig établit que « la décomposition de l'éther « oxalique mérite cependant des recherches plus pro- « fondes ; car, en se servant de gaz ammoniac sec, *pré- « caution qui n'a pas été indiquée* par MM. Dumas et « Boullay, etc. » (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LV, p. 127).

II. On peut lire dans notre Mémoire (p. 46, lig. 13) :

« En effet, d'après l'analyse de M. Berzélius, le *sucre* « *anhydre* est formé de

6 vol. carbone,
5 vol. hydrogène,
2 $\frac{1}{2}$ vol. oxigène. »

M. Liebig suppose que nous avons écrit : le *sucre hydraté* est formé de, etc. (*Mémoire cité*, p. 137).

III. En parlant de la théorie de la fermentation donnée par M. Gay-Lussac, nous disions (p. 45, lig. 3 en bas) : « Mais pour que cette hypothèse puisse être admise, il « faut supposer que le sucre *contient* 4 *ou* 5 *pour cent* « *de carbone* qui n'agissent pas ou qui sont éliminés « d'une manière inconnue, car *on ne peut penser qu'il* « *y ait erreur* dans l'analyse du sucre. »

Voici la paraphrase de M. Liebig : « Ils opposent aux « résultats de M. Gay-Lussac leurs vues théoriques, et, « pour appuyer ces vues, *ils trouvent dans l'analyse de* « *ce célèbre chimiste une erreur de 4 à 5 pour* 100 dans « la quantité de carbone, quoique celle-ci soit faite « avec du sucre cristallisé. »

Est-il nécessaire de justifier le sens de notre passage, si différent de celui que M. Liebig nous prête ? Rien de plus facile.

M. Gay-Lussac avait dit : « Le sucre étant formé de

Carbone..... 42,47,
Eau........ 57,53,

« on trouve, en convertissant ces poids en volumes :

Carbone..... 102,
Eau........ 92.

« Admettant, dans le sucre, 40 *pour* 100 *de carbone et*
« 60 *pour* 100 *d'eau*, les nombres précédens devien-
« draient égaux, et le sucre serait composé de :

1 vol. vapeur de carbone,
1 vol. vapeur d'eau, etc. »

M. Thenard aimait mieux, et cela revenait au même, *éliminer* 3,917 *de carbone pour* 100 *de sucre*; les 96,183 parties restant se trouvaient formées de carbone et d'eau à volumes égaux, etc. (Voyez *Ann. de Chim.*, t. XLV, p. 317, et *Traité de Chimie*, t. IV, p. 317, 5[e] édit.).

IV. Non seulement, M. Liebig traduit *sucre anhydre* par *sucre hydraté*, mais il pense que nous n'avons pas connu le poids atomique attribué au sucre par Berzélius, et que nous aurions représenté ce poids par $C^{12} H^{10} O^{5}$.

On lit, pourtant, dans notre Mémoire (p. 47, lig. 9) :
« Il y aurait dans le sucre, d'après M. Berzélius, 24
« vol. de carbone, 10 vol. d'oxigène et 21 vol. d'hydro-
« gène. »

Ce n'est qu'en combinant ces diverses données, également controuvées, qu'on arrive à créer un point de départ au raisonnement, qui en fait sortir les erreurs grossières que M. Liebig détaille dans les pages 136 et 137 de son article, et que nul n'a le droit de supposer sous-entendues, dans notre Mémoire, sans sortir des bornes d'une critique probe et loyale, quand elles n'y sont point exprimées. Je n'ai rien à changer à notre ancien Mémoire; il exprime toute ma pensée sur les sucres et la fermentation, et M. Liebig me paraît être dans

l'erreur, s'il croit qu'en exposant ce sujet, pour un ouvrage élémentaire, il ait modifié, en rien, l'état antérieur de la science sur ce point.

5° Quant à l'*oxalovinate d'ammoniaque* que j'ai étudié dernièrement, sous le nom d'*oxaméthane*, et que M. Liebig nomme *éthéroxalate d'ammoniaque*, il est bien clair que nous n'avions pas analysé de l'oxamide, à sa place en 1828, quoi qu'en dise M. Liebig. Je n'ai jamais dit que *l'eau décompose ce corps en donnant de l'oxamide*, phrase que M. Liebig me prête, et qui exprime une erreur.

Dans l'article de dictionnaire de M. Liebig, qu'on a inséré dans les *Annales*, *notre Mémoire est donc cité d'une manière si malheureuse*, qu'il faut absolument supposer que ce chimiste n'avait sous les yeux qu'un mauvais extrait et non point notre travail original. Je désavoue complètement et formellement tout ce que M. Liebig me prête au sujet des sucres et de l'éther oxalique.

Quant à la phrase qui me concerne personnellement : « *L'excessive hâte avec laquelle*, *depuis M. Dumas*, « *on établit et publie en France de nouvelles théo-* « *ries*, *etc.*, » que faut-il en dire, quand les erreurs dont on m'accuse reposent toutes sur de tels documens.

J'aurais beau jeu, si j'en voulais débattre la justesse ou la convenance. Mais, si je fais preuve de quelque ardeur et d'un désir sincère d'atteindre la vérité, dans l'examen des objections qui me sont adressées, j'ai bien le droit de repousser avec dégoût tout ce qui tendrait à rabaisser les questions qui m'occupent, aux proportions mesquines d'une lutte d'amour-propre. Je ne reculerai

devant aucune discussion vraiment scientifique, mais je demeurerai sourd et muet, à l'avenir, pour ce genre de critique tout personnel que je n'ai pas provoqué, que je ne veux point alimenter et dont les progrès de la raison humaine feront sévère justice quelque jour.

Deux prix de garance fondés par souscription et proposés par la Société industrielle de Mulhausen.

PREMIER PRIX.

Prix de 24,200 francs (1) *pour trouver un moyen de fixer, par une seule teinture, toute la matière colorante de la garance, ou du moins un tiers de plus qu'on n'en a obtenu jusqu'à présent par les procédés ordinaires de teinture, sur la toile de coton mordancée.*

Toutes les couleurs à base d'alumine et d'oxide de fer, obtenues par les nouveaux procédés, devront avoir la même intensité, la même vivacité et solidité que donnent les teintures en garance actuellement en usage, et devront soutenir le passage aux chlorures alcalins, aux savons, aux acides, aux alcalis et à l'exposition au soleil.

---

(1) La souscription s'élève à 44,100 fr., savoir : 36,200 fr. pour celui qui remportera les deux prix ; plus 6,100 fr. en sus pour celui qui remportera seulement le premier, et 1800 fr. en sus pour celui qui remportera seulement le second prix. Ainsi la moitié des 36,200 fr. fait 18,100 fr., et, en ajoutant les 6,100 fr. en entier, cela forme la somme ci-dessus de 24,200 fr. pour le premier prix.

Les parties non imprimées de mordant pour fond blanc, ainsi que les mêmes parties enlevées en blanc dans les fonds à teindre, devront se conserver au moins aussi bien que par nos procédés ordinaires, et ne pas présenter plus de difficultés au blanchiment complet de ces parties.

Les moyens d'avivage des couleurs garancées devront être les mêmes que ceux employés jusqu'à présent, ou bien n'être ni plus dispendieux, ni présenter plus de difficultés.

Les nouveaux procédés de teinture devront offrir les mêmes avantages pour la teinture du rouge turc sur la toile huilée et pour les fonds mixtes, en rougissant les teintures de quercitron ou de gaude.

L'avantage ne devra toutefois point être au détriment du temps employé pour la teinture, ni du combustible, et il devra être applicable aux garances d'Avignon, comme aux garances d'Alsace.

Les frais pour l'emploi de de 50 kil. de garance, par les nouveaux procédés, ne devront pas dépasser de 4 fr. ceux que le même poids de garance a occasionés jusqu'à présent par les procédés ordinaires.

DEUXIÈME PRIX.

Prix de 19.900 (1), *pour trouver un rouge d'application de garance*, dans lequel il n'entre d'autre matière colorante que la garance, ayant la même intensité, la

---

(1) Voy. la note de la p. 154, savoir : la moitié de 56,200 fr. faisant 18,100 fr., auxquels on ajoute les 1800 fr. en entier, ce qui produit les 19,900 pour le deuxième prix.

même vivacité et solidité que les plus beaux rouges ou roses teints en garance, pouvant s'imprimer au rouleau comme à la planche, sans préparations préliminaires, et n'ayant besoin d'autre opération, après l'impression, que le lavage à l'eau ou une exposition à la vapeur. Il devra résister à l'action du soleil, des chlorures alcalins, des savons, des acides et des alcalis, tout aussi bien que le rouge teint en garance. Cette couleur devra être susceptible de donner tous les degrés de nuances du rouge foncé au rose clair.

Le prix du pot (2 litres) de cette couleur ne devra pas dépasser 10 fr.

Depuis que nous savons que la garance qui a déjà servi à la teinture, retient encore une grande quantité de matière colorante rouge qui ne peut pas s'extraire par l'eau chaude ou par nos moyens ordinaires de teinture, nos vues se portent principalement sur un moyen de pouvoir utiliser cette matière colorante perdue. L'acide sulfurique étendu lui donne la propriété de reteindre comme la garance fraîche, mais avec la différence que cette couleur n'est d'aucune solidité. La fugacité de cette teinture ne provient pas d'une altération de la matière colorante, puisqu'on parvient par plusieurs moyens à lui donner de la solidité, mais ces moyens sont ou trop coûteux ou trop longs, ou enfin le plus souvent variables dans les résultats, surtout en opérant en grand. On peut retirer de cette garance qui a déjà servi à la teinture, et qui est ainsi traitée par l'acide sulfurique, jusqu'à deux cinquièmes de ce qu'elle avait déjà rendu en première teinture, et sans qu'elle se trouve pour cela épuisée de toute

matière colorante. En comptant ainsi toutes les pertes que nous éprouvons par nos procédés pratiqués jusqu'à présent, on trouve, sans exagérer, que nous devrions au moins retirer moitié plus de matière colorante que nous n'en obtenons.

Cette matière tinctoriale ayant déjà été examinée par beaucoup d'auteurs, nous nous abstiendrons de résumer leurs expériences, et nous renvoyons les personnes qui s'occuperont de la solution de ces questions, aux *Bulletins de la Société Industrielle de Mulhausen*, n[os] 3, 17, 22 et 32, et au *Mémoire* de MM. Gaultier de Claubry èt Persoz, publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLVIII, sept. 1831, p. 69.

Les Mémoires et, s'il y a lieu, les dessins, pièces justificatives et échantillons, accompagnés d'un bulletin cacheté renfermant le nom de l'auteur, devront être adressés francs de port, avant le 16 décembre 1834, au président de la Société industrielle de Mulhausen.

Si plusieurs concurrens résolvaient les deux questions ou l'une des deux questions, les prix ou le prix de la question ainsi résolue, seraient décernés à celui d'entre eux dont la découverte présenterait les plus grands avantages. Dans le cas où il y aurait avantages égaux entre les meilleurs procédés, les prix ou le prix seraient partagés par parts égales entre ceux qui les auraient ainsi remportés.

D'un autre côté, si les Mémoires envoyés au concours remplissaient seulement une partie des conditions du programme, la Société Industrielle se réserve la faculté de décerner aux auteurs, des médailles d'or, d'ar-

gent ou de bronze, suivant les avantages que ces Mémoires apporteraient à la fabrication des toiles de coton peintes.

Dans le cas où les prix ne seraient pas remportés au concours de 1835, il seraient remis à un autre et dernier concours, pour être décernés en mai 1836.

L'auteur qui remportera le prix ne pourra plus disposer ni de son Mémoire, pour le publier, ni de son invention pour la vendre.

Liste des Souscripteurs pour les deux prix de garance.

	Pour les deux prix.	Pour le premier prix seulement.	Pour le second prix seulement.
Le ministre du commerce et de travaux publics en France,	5000		
Le ministre de l'intérieur de Prusse,	2000		
La Société d'encouragement de Berlin,	1000		
N. B. La Société d'encouragement de Paris se réserve de décerner des médailles aux concurrens qui auront remporté les prix ou l'un des prix.			
Industriels qui ont souscrit (par ordre alphabétique.)			
Barbet (Henri), fabric. d'indiennes à Rouen,			
Barbet, *idem*, à Jouy,	500		
Blech, Fries et comp., *idem*, à Mulhausen,	500		
Bockmühl Schliepper et Hecker, *idem*, à Elberfeld,		1000	
Brunner (Henri), *idem*; à Glarus,	500		
Dingler et comp, *idem*, à Augsbourg,	800		
Dollfus, Baumgarten, *idem*, à Bièvre,	500		
A reporter	10800	1000	

Report	10800	1000	
Dollfus-Hugnenin (Gaspard) et comp., *idem*, à Mulhausem,		800	
Dollfus-Mieg et comp., *idem.*, à Mulhausen,	3000		
De Frœlich et comp., *idem*, à Augsbourg,	500		
Frœlich et Geschiedlen, teint., à Augsbourg,	809		
Greuter (Bernard), fabricant d'indiennes, à Islecon, en Suisse,		500	
Gros, Odier, Roman et comp., *idem*, à Wesserling,	500		
GrosJean-Kœchlin, *idem*, à Mulhausen,	500		
Hartmann et fils, *idem*, à Munster,	3000		
Heilmann (Ferdinand), *idem*, à Mulhausem,	500		
Herrosé frères, *idem*, à Arau,	500		
Hofmeister, à la Croix blanche, *idem*, à Zurich,	500		
Huguenin l'aîné, *idem*, à Mulhausen,		500	
Jenny et Blumer, *idem*, à Schwanden, près Glarus,	500		
Kelly (J. J.), *idem*, à Mettendorf, près Saint-Gall,	300		
Kœchlin frères, *idem*, à Mulhausem;	3000		
Kœchlin (Pierre et Édouard), *idem*, à Lœrrach,	2000		
Leitenberger (Ed.), *idem* à Reichstad, en Bohême,	600		
Leitenberger (F.), *idem*, à Cosmanos, en Bohême,	500		
Leibach, Hartmann et comp., *idem*, à Thann,	1000		
Meyer frères, *idem*, au Kettenhof, près Vienne,	500		
Müller (J. H.), fabricant de garances à Strasbourg,		500	500
Rott (Nicolas), fabricant d'indiennes à Mulhausen,	1000		
Schellhorn (J. G), à Memmingen, en Souabe,		800	
Schlieper et Hecker, *idem*, à Elberfeld,		1000	
Schlumberger (Jean), *idem*, à Lutterbach,	1000		
Schlumberger, Kœchlin et comp., *idem*, à Mulhausen,		500	
Schlumberger-Ruff, *idem*, à Rouen,	500		
Schœppler et Hartmann, *idem*, à Augsbourg,	1000		
Schwlighæuser et Lauth, fabricans de garances à Strasbourg,	1000		
Thifrry-Mieg, fabricant d'indiennes à Mulhausen,	500		
Trumpy (Égidius), *idem*, à Glarus,	500		
Vaucher-Dupasquier, *idem*, à Neuchâtel,	500		
Zorn (Jacques), teinturier à Augsbourg,		500	
Zuber (Jean) et comp., fabricans de papiers peints à Rixheim,			1300
Zurcher (J. J.) et comp., fabricans d'indiennes à Cernai,	508		
Totaux,	36200	6100	1800

Récapitulation.

Souscriptions	pour les deux prix.......	36,200
	pour le 1er prix seulement	6,100
	pour le 2e prix seulement.	1,800
	Total de la souscription......	44,100

36,200 fr.	la moitié	18,100 fr.	
6,100	la totalité	6,100	
		24,200 fr.	pour le 1er prix.

36,200 fr.	la moitié	18,100 fr.	
1,800	la totalité	1,800	
		19,900 fr.	pour le 2e prix.

Du Cerveau, considéré sous le point de vue chimique et physiologique;

PAR J.-P. COUERBE.

Présenté à l'Académie des Sciences le 30 juin 1834;

Lorsqu'on considère les divers travaux des chimistes, on est surpris d'en rencontrer si peu qui portent sur des questions de chimie animale; en effet, la chimie inorga-

nique est presque arrivée à son apogée ; la chimie végétale, encore naissante, compte néanmoins d'immenses traités, presque tous importans ; mais les êtres qui vivent et qui se meuvent, que possèdent-ils en chimie ? presque rien ! et certes l'expression n'est point forcée. Jetons un coup d'œil sur ce qui a été fait en chimie animale, et si nous mettons à part quelques travaux fort rares méritant l'attention des chimistes, nous n'y trouverons que des recherches pour ainsi dire futiles, ne conduisant à aucune explication physiologique satisfaisante.

On ne sait vraiment comment expliquer cette bizarrerie de l'esprit humain, qui veut sans cesse s'occuper de ce qui l'entoure avant de chercher à se connaître lui-même, et à expliquer les phénomènes si compliqués que présente sa chétive existence.

La question de la vie, de l'intelligence, est un problème des plus grands et des plus incompréhensibles, cependant il ne faudrait pas traiter de fou ou de téméraire celui qui voudrait rêver quelquefois pour l'expliquer. Dans l'état actuel de la science, la chose est mathématiquement impossible ; les faits manquent ; les élémens organiques manquent ; il nous faut une chimie animale nouvelle et exacte.

Le travail, pour créer cette nouvelle science, n'est pas aussi simple qu'il paraît l'être au premier abord ; il faut que l'analyste sache faire choix des parties qu'il soumet à son investigation ; ainsi je ne crois pas, par exemple, qu'en s'occupant chimiquement des muscles, des cartilages, de certains fluides, tels que les larmes, le liquide cérébro-spinal, etc., on retire assez de notions pour aider la physiologie à expliquer les causes de

notre intelligence. La découverte d'un principe immédiat dans ces parties n'ajouterait rien à la véritable science; car je considère un muscle, un cartilage, etc., comme autant d'organes rentrant déjà dans les corps bruts.

Si les faibles connaissances anatomiques que je possède me dirigent et m'éclairent assez bien, il me semble que le système nerveux doit fixer l'attention de tous les savans, et que si le chimiste trouve quelque chose de remarquable dans le règne animal, ce sera principalement dans le système nerveux. Après le système nerveux viendra le sang, fluide animé d'une vitalité encore inconnue. Le sperme aussi intéresse beaucoup par ses propriétés et par sa richesse en animalcules vivans, que l'on découvre facilement à l'aide du microscope. D'après quelques expériences qui me sont propres, je considère le sperme (le mucilage animal) comme un principe immédiat pur. Quant à un grand nombre d'autres fonctions que les êtres vivans présentent, on peut les expliquer facilement à l'aide des lois de la mécanique.

Le système nerveux, comme l'on sait, se compose du cerveau y compris le cervelet, de la moelle épinière et des nerfs. Dans le travail que je présente à l'Académie, il ne sera question que du cerveau. Si mes occupations me le permettent, je lui offrirai plus tard quelques recherches sur la moelle épinière et les nerfs; mais j'ai promis à l'Académie d'autres travaux que j'ai à cœur de lui soumettre, et que j'ai négligés pour achever le travail qui fait l'objet de ce Mémoire, travail commencé depuis quelques années, et que des occupations d'un autre genre m'avaient contraint d'abandonner.

Le cerveau, *cerebrum* des Latins, et εγκεφαλος des

Grecs, est un organe très volumineux placé à l'une de nos extrémités, dans lequel paraît siéger le centre de toutes nos pensées, de toutes nos volontés et du génie. L'étude chimique de cette masse essentielle devra donc nécessairement fournir quelque chose de remarquable, surtout si elle est faite sur divers cerveaux provenant d'individus aliénés, d'individus idiots, enfin d'individus à l'état normal. Des recherches comparatives faites avec soin éclairciront peut-être des points de physiologie très importans et donneront des moyens propres à combattre les maladies de cet organe, si désolantes pour l'espèce humaine.

Je divise ce travail en deux paragraphes : le premier renfermera l'analyse chimique du cerveau. Dans ce long chapitre, je présenterai un court historique de ce qui a été fait en chimie sur cette matière, et je procéderai ensuite à l'isolement des principes immédiats qui composent la pulpe cérébrale ; puis je soumettrai à des analyses rigoureuses chaque produit que j'aurai trouvé.

Dans le deuxième paragraphe, je déduirai tout naturellement de mes expériences des considérations théoriques. Je comparerai en effet mes analyses et j'en tirerai quelques conséquences. Si elles ne sont pas revêtues du cachet de la vérité, du moins elles satisferont assez l'esprit pour qu'il les adopte, jusqu'à ce que d'autres théories appuyées d'un plus grand nombre de faits viennent les combattre.

§ I. *Analyse chimique du cerveau.*

L'analyse du cerveau a été faite par plusieurs chimistes. Jourdan, Fourcroy, Vauquelin, John, Gmelin, Kuhn se sont occupés de la pulpe cérébrale. M. Vauquelin a retiré de cette matière :

Une graisse rouge soluble dans l'alcool;

Une graisse blanche soluble dans l'alcool bouillant, et se précipitant par refroidissement sous forme de petits cristaux; de l'osmazôme, de l'acide lactique et des sels.

Gmelin et Kunh ont ajouté à ces résultats, et paraissent avoir trouvé une autre graisse. Toutefois, les travaux de ces derniers chimistes sont loin d'être clairs, et ceux de Vauquelin étant faits à une époque où l'esprit ne poussait pas la curiosité jusqu'à la connaissance du nombre et du rapport des élémens qui composent les principes organiques, il devenait nécessaire de reprendre l'analyse du cerveau.

D'après mes recherches, le cerveau contiendrait un plus grand nombre de matières grasses très bien caractérisées, existant dans tous les cerveaux. Voici le tableau de ces substances :

1° Graisse jaune pulvérulente = stéaroconote,
2° Graisse jaune élastique = céphalote,
3° Huile jaune rougeâtre = éléencéphol,
4° Matière grasse blanche de Vauquelin = cérébrote,
5° Cholestérine.

De plus, les sels trouvés par Vauquelin, l'acide lactique, le soufre, le phosphore, qui font partie des

graisses ci-dessus nommées, comme nous le verrons plus loin.

J'ai cru qu'il était indispensable de donner un nom à ces graisses, bien que M. Berzélius préfère les expressions de stéarine et d'oléine pour la matière grasse blanche de Vauquelin et pour l'huile liquide; mais nous verrons que ces noms ne peuvent réellement pas convenir à ces substances, attendu que leurs réactions et leur composition sont étrangères à celles de leur homonyme. D'où il résulte que les substances grasses qui composent le cerveau sont vraiment particulières et appartiennent à un autre ordre.

Le cerveau, avant d'avoir été soumis à des traitemens successifs, a été dépouillé de son enveloppe membraneuse et lavé à l'eau froide, afin de séparer, autant que possible, le sang dont il se trouve constamment imprégné; puis on l'a malaxé et mis en macération à froid dans de l'éther sulfurique. On a, par ce moyen, épuisé la matière cérébrale de tout ce qu'elle renfermait de soluble dans l'éther. Le premier traitement contenait peu de substances grasses en dissolution; il paraît que l'éther s'était borné à expulser l'humidité du cerveau, qui découle en effet en même temps que l'éther lorsqu'on décante celui-ci. Le deuxième traitement était fort riche en matières grasses, et ne contenait que des traces d'humidité. Quatre macérations à l'éther suffisent presque toujours pour enlever au cerveau toutes les substances solubles.

Après ce traitement, que je nomme traitement *éthéré A* et que je vais abandonner un instant, j'ai soumis le cerveau à l'action de l'alcool bouillant marquant 40°; on filtrait

les solutions bouillantes et on les a réitérées jusqu'à ce qu'elles ne donnassent plus de précipité par le repos et le refroidissement, signe qui indiquait que le cerveau ne contenait plus rien de soluble dans l'alcool bouillant; en effet, il ne restait plus qu'une masse fibreuse agglomérée, et que j'abandonne sous le nom de *névrilème*.

Les solutions alcooliques, refroidies complètement, ont été décantées, puis filtrées pour obtenir la poudre blanche qui s'était déposée et que l'on a eu soin de laver à l'éther froid pour la séparer d'une graisse soluble dans ce liquide, graisse qui est susceptible de cristalliser et qui est tout-à-fait semblable à celle que nous rencontrerons plus tard dans la solution éthérée, et que je nommerai *cholestérine*.

La poudre ainsi obtenue est très pure, parfaitement blanche, devenant, en se desséchant, légèrement translucide et présentant alors l'aspect de la cire purifiée. Nous verrons plus loin ses propriétés et sa composition. L'alcool dans lequel s'est précipitée cette poudre blanche a été mis à évaporer, afin d'obtenir une nouvelle quantité de cette matière grasse blanche qui se précipite toujours par refroidissement et accompagnée d'autres graisses solubles dans l'éther. D'après le moyen que nous avons employé pour retirer cette substance, il est facile de voir que c'est celle que M. Vauquelin a signalée, et dans laquelle il a trouvé du phosphore. Je la nomme *cérébrote*.

Vers la fin de l'évaporation de l'alcool, on voit se déposer une sorte de graisse semi-fluide qui n'est plus la matière grasse blanche; elle se dissout dans l'éther et se transforme en huile par l'évaporation spontanée du dis-

solvant. Le résidu-mère alcoolique ne contient plus que de l'osmazôme, un acide libre et des sels inorganiques.

Dans ce paragraphe, j'ai donné, pour ainsi dire, toute l'analyse du cerveau faite par M. Vauquelin. Et, en effet, ce savant chimiste n'a annoncé que ces deux substances qu'il supposait être identiques. Il ne s'était pas aperçu que la matière grasse blanche, lorsqu'elle est pure, est insoluble dans l'éther. Mais nous allons remarquer maintenant d'autres phénomènes et d'autres substances fort importantes, en reprenant la solution éthérée A que nous avons négligée un instant (1).

La solution éthérée A a été distillée afin d'obtenir d'une part l'éther, et de l'autre les substances dissoutes que l'on a décantées dans une capsule, afin d'achever d'en chasser l'éther. Les matières grasses que l'on a obtenues se sont montrées sous forme de masse blanchâtre et assez considérable, presque homogène, présentant toutefois d'épaisses stries gluantes, d'autres fois offrant au-dessous une matière grasse granuleuse, presque entièrement formée de cérébrote. Ce caractère se reproduit toujours quand on opère sur des cerveaux d'individus sains. On reprend alors par une petite quantité d'éther cette masse de matière grasse qui se dissout en entier lorsqu'elle se présente sans offrir cette granulation de matière blanche, ou qui ne se dissout qu'en

(1) M. Vauquelin, dans l'analyse qu'il a faite du cerveau, a cru trouver une matière bleue particulière à cet organe; mais je puis assurer que cette matière colorante n'existe réellement pas, et qu'elle est fournie constamment par les filtres, lorsque ceux-ci sont faits avec certains papiers colorés.

partie lorsqu'au contraire elle se présente avec ce caractère. Toutefois, cette matière blanche, *cérébrote*, se trouve toujours dans la masse dans les deux cas; mais séparée des autres élémens qui l'accompagnent quand on les extrait d'individus sains, et combinée assez bien, au contraire, avec eux pour devenir soluble dans la petite portion d'éther quand les matières proviennent d'un cerveau d'aliéné. Ainsi donc quand l'éther laisse la substance blanche, on filtre pour la séparer, et, quand l'éther dissout le tout, on l'évapore pour obtenir de nouveau le produit de la solution A; puis on la soumet à l'action de l'alcool bouillant qui dissout trois matières grasses au nombre desquelles se trouve la cérébrote, et laisse indissoute une graisse jaune solide ressemblant à de la cire. Cette substance est presque entièrement soluble dans l'alcool; on la lave plusieurs fois avec ce liquide bouillant pour la débarrasser de substances étrangères.

Cette substance n'est pas encore pure; elle contient une autre matière jaune particulière que l'on sépare par l'éther froid. L'éther dissout la plus grande partie de la masse et laisse l'autre portion sous forme de poudre brune; en filtrant et lavant à l'éther cette poudre brune, puis en évaporant les solutions éthérées, on obtient l'une et l'autre de ces substances.

La portion soluble dans l'éther est d'un jaune fauve, ne pouvant jamais se dessécher assez pour être réduite en poudre. L'autre, d'une couleur moins foncée, se dessèche très bien et se réduit assez facilement en poudre fine par la trituration. Je nomme la première *céphalote* et la seconde *stéaroconote*.

Quant à l'alcool tenant en dissolution les autres ma-

tières, on le filtre sur du charbon animal et on l'abandonne à lui-même dans un vase convenable où il laisse déposer une quantité considérable de cristaux très blancs et d'un aspect gras. On les exprime au travers d'un linge fin ; on évapore l'alcool, qui fournit encore de nouveaux cristaux et que l'on obtient de la même manière pour les réunir aux premiers.

Lorsque l'alcool s'est assez affaibli par plusieurs concentrations, on remarque qu'il se trouble et qu'il laisse encore cristalliser de la même matière mélangée à de l'huile rouge qui se précipite au fond du vase. La séparation de cette huile et son isolement à l'état de pureté n'est pas chose facile; elle entraîne souvent des matières solides qui lui donnent de la consistance et qui lui font prendre l'apparence d'une graisse ou même de plusieurs. C'est par une séduction pareille que mes premières recherches sur le cerveau étaient très compliquées et me donnaient un plus grand nombre d'élémens mal définis. Ce n'est qu'après avoir fait une série d'expériences que j'ai pu m'assurer de mon erreur.

Pour parvenir donc à séparer l'huile, on la soumet à une légère pression dans un linge au travers duquel elle passe avec l'alcool et laisse les cristaux. L'alcool qui passe avec elle est trouble en raison de l'huile qui abonde et qui ne peut être dissoute. On ajoute dans la solution trouble une certaine quantité d'éther, qui ne tarde pas à tout dissoudre et à éclaircir le liquide. En abandonnant la solution à l'évaporation spontanée, l'éther, retenu par la matière grasse, s'évapore lentement, retient en solution à son tour la matière cristalline et permet à l'huile à mesure qu'elle se forme de se précipiter au fond du

liquide. Quand la couche est assez épaisse, on la puise avec une pipette et on la porte sur un filtre afin de lui faire subir ce dernier degré de purification. Dans cet état, elle est pure et présente une couleur rougeâtre. C'est cette huile que je nomme *éléencéphol*, mot qui signifie huile du cerveau.

Les cristaux que nous avons obtenus par expression dans un linge ne sont pas purs, car j'ai dit plus haut que la cérébrote se trouvait constamment en plus ou moins grande quantité dans la masse du premier traitement éthéré A; que lorsqu'on avait expérimenté sur un cerveau d'aliéné, cette masse était homogène et soluble dans l'éther, que l'on faisait agir en second lieu pour la séparer de la matière blanche (cérébrote). Mais comme cette substance est entraînée en solution à la faveur de l'autre, et que toutes deux sont solubles dans l'alcool bouillant, que toutes deux se précipitent par le refroidissement, il s'ensuit qu'il faut traiter les cristaux obtenus par l'éther sulfurique froid, qui dans cette circonstance ne dissout que la matière cristalline, attendu que la cérébrote, séparée de la céphalote et de l'éléencéphol, a perdu la propriété de se dissoudre dans l'éther. Par l'évaporation de l'éther, on obtient la substance cristalline pure.

Pour avoir cette matière sous forme de cristaux, on la dissout dans l'alcool à 40°, et comme elle est peu soluble dans ce liquide froid, on en emploie un grand excès, afin d'avoir une magnifique cristallisation. La substance se précipite en effet sous forme de lames blanches comme de la neige, très allongées, ayant pour forme primitive le rhomboèdre. L'aspect en est

nacré et très agréable. C'est là le produit que je nomme *cholestérine*, et qui n'est que la cholestérine retirée des calculs biliaires.

Quant à la portion très abondante du cerveau que nous avons laissée sous le nom de *nevrilème*, elle est en partie composée d'albumine, des globules coagulés, d'une substance membraneuse soluble dans la potasse; je n'en parlerai point dans ce Mémoire, attendu que M. Vauquelin l'a bien définie et qu'elle ne présente du reste rien de bien curieux. Je vais donc passer immédiatement à l'étude des diverses substances que je viens de mentionner et à présenter leur composition élémentaire.

De la cérébrote.

M. Vauquelin, dans son beau travail sur le cerveau, paraît avoir parfaitement connu ce corps, qu'il a désigné sous le nom de *matière grasse blanche* et que Kuhn a nommé, plus tard, *myelocone*. D'après quelques caractères que M. Vauquelin a assignés à la matière grasse blanche, il semblerait qu'il ne l'a pas obtenue parfaitement pure. En effet, la matière grasse blanche est fusible, visqueuse et tache le papier. La cérébrote, dans son plus grand état de pureté, est infusible, ne tache point le papier à la manière des huiles et est insoluble dans l'éther. Desséchée convenablement sur un feu doux, elle devient friable et peut se réduire en poudre; de là le nom que lui avait donné Kuhn et qui signifie *moelle en poudre*. Comme nous l'avons vu, elle est facilement soluble dans l'alcool bouillant et peu soluble dans l'alcool froid; son procédé d'extraction est précisément

fondé sur cette propriété. La potasse, la soude en dissolution, même concentrée, ne la saponifient point, caractère assez singulier que M. Vauquelin n'a pas laissé échapper.

Ainsi l'on voit que si la cérébrote que j'ai obtenue diffère de la matière grasse concrète de M. Vauquelin, cela tient à ce que ce chimiste ne l'avait pas lavée à l'éther, et qu'alors elle retenait, soit de la cholestérine, soit de l'éléencéphol.

La composition de cette substance est très complexe; elle contient du soufre et du phosphore. Voici, du reste, les données des expériences qui m'ont servi à établir la composition de la cérébrote.

1000 de cette substance desséchée, traitées par l'acide nitrique ont donné :

Sulfate de baryte......	0,155
Phosphate de baryte....	0,162

Une autre expérience sur la même quantité de matière traitée par l'acide nitrique a donné un mélange d'acide phosphorique et sulfurique qui traité par l'excellente méthode de Berthier pour séparer ces deux acides, m'a donné, calculs faits :

Phosphore........ 23

La première analyse correspond à

Soufre..........	21,38
Phosphore.......	22,64

D'un autre côté, j'ai brûlé 0,500 de cérébrote qui ont produit :

Acide carbonique......	1,220
Eau.................	0,500

Pour °/° : Acide....	2,44	=	carbone....	67,468
Eau.....	0,10	=	hydrogène...	11,100

Deux autres analyses dont voici les données ont fourni un résultat analogue.

1°	Matière 0,500	=	Acide carb......	1,237
			Eau...........	0,501
2°	0,315	=	Acide..........	0,770
			Eau...........	0,325

En prenant la moyenne de ces trois expériences, on tire pour le carbone et l'hydrogène savoir :

Carbone.....	67,818
Hydrogène...	11,100

A part les élémens que nous venons de rencontrer dans cette substance, nous nous sommes assuré que l'azote en faisait partie. Pour doser ce gaz, nous avons brûlé dans le vide une certaine quantité de cérébrote; la température était à 19° centigrades et la pression à 75,9. Le gaz obtenu était de 320 centimètres cubes. L'analyse du gaz y a démontré à la température de 17° 6c. 8 d'azote. Données qui produisent, calculs faits:

Carbone......	159,849
Azote.........	8,086

Une deuxième expérience à la température de 19,5 et à la pression de 75,8 a donné 287 cent. cubes de gaz,

dont 6 sont restés comme résidu et étaient à la température 17°5. Cette analyse fournit à 0°,76 pression :

Acide carb......	261,12	cont. carbone......	143,086
Azote en vol...	5,61	en poids.........	7,110

La première expérience donne pour la quantité de carbone trouvée dans les précédentes analyses 3,43 d'azote, et la seconde 3,69, ce qui établit pour composition de la cérébrote le rapport suivant :

Carbone.........	67,818
Hydrogène.......	11,100
Azote...........	3,399
Soufre..........	2,138
Phosphore.......	2,332
Oxigène.........	13,213

M. Vauquelin ne mentionne point le soufre dans cette substance ; j'ai fait, pour m'assurer de sa présence, plusieurs analyses, et toujours j'ai obtenu des produits sulfurés. D'un autre côté, je n'ai soumis à l'analyse qu'une cérébrote insoluble dans l'éther, insoluble dans l'eau, infusible, soluble sans résidu dans l'alcool, enfin présentant tous les caractères d'une substance pure. Je reviendrai plus tard sur ces résultats.

Telle est la composition de la cérébrote provenant d'un individu sain ; mais lorsque la substance est retirée d'un cerveau d'aliéné, la quantité de carbone, d'azote, d'hydrogène est toujours constante ; la proportion du phosphore seule varie. C'est ainsi que j'ai constamment trouvé depuis 3 jusqu'à 4, 4 $\frac{1}{2}$ pour cent de phosphore dans la cérébrote extraite d'un cerveau d'aliéné.

Ce fait surprenant, que je ne devais relater qu'après de nombreuses analyses, s'est toujours présenté sans anomalie.

L'on conçoit bien qu'ayant obtenu un résultat pareil sur deux espèces de cerveaux, je devais nécessairement en examiner un troisième, celui de l'idiot; c'est aussi ce que j'ai fait; et je me suis assuré que la cérébrote d'idiot est très pauvre en phosphore. C'est encore une remarque que j'ai eu occasion de faire chez les cerveaux des vieillards. Il semblerait que là il se soit transformé en acide et par suite en phosphate.

De la céphalote.

Je nomme ainsi une substance qui est solide, d'une couleur brune, insoluble dans l'alcool, dans l'eau, soluble dans 25 parties d'éther froid. M. Vauquelin n'a point parlé de cette substance, mais Kuhn paraît l'avoir entrevue; car dans l'ouvrage de M. Berzélius on trouve qu'en traitant la stéarine cérébrale (matière blanche de Vauquelin) par de l'alcool, on la dissout sauf un peu d'une matière brune qui se colle aux parois du vase, et c'est en effet une propriété de cette matière. Mais M. Vauquelin ne peut pas l'avoir rencontrée, attendu qu'il n'a pas fait usage d'éther dans ses expériences et que cette substance n'est soluble que dans ce liquide et dans les huiles grasses.

La céphalote est solide, se ramollit par la chaleur; mais ne pouvant atteindre une fluidité parfaite. Refroidie après avoir été bien desséchée, elle est élastique, et peut s'étirer comme du caoutchouc; l'alcool bouillant

n'en dissout que des traces inappréciables. S'il existe un caoutchouc animal, je crois que c'est là la substance que l'on doit appeler ainsi, car elle en possède toutes les propriétés.

L'acide sulfurique l'attaque très difficilement, il faut une chaleur de l'ébullition pour qu'il la charbonne. L'acide nitrique la réduit en ses élémens, et transforme son soufre et son phosphore en acides sulfurique et phosphorique; mais l'action est très lente : il faut plusieurs jours pour en brûler un gramme. L'acide hydrochlorique ne l'attaque ni à chaud ni à froid; si l'on vient à ajouter de l'acide nitrique au mélange, la matière se dissout vivement, il se produit une grande quantité de chlore et très peu d'acide nitreux. Si l'on ajoute après la réaction une certaine quantité d'eau, on en précipite toute la matière grasse ayant perdu sa couleur jaune foncé et est devenue soluble dans l'alcool même affaibli, tandis qu'avant l'expérience elle n'était pas soluble dans l'alcool concentré.

Traitée par les alcalis, elle se saponifie et se transforme en acides gras qui sont d'abord jaunes; mais que l'on obtient facilement blancs par des purifications convenables.

L'analyse que j'ai faite de cette substance y a démontré six élémens, comme dans la cérébrote, au nombre desquels se trouve aussi le phosphore. Voici les données des analyses :

1,000 ont produit :

Acide sulfur.....	48,8	cont. soufre.....	19,59
phosph....	57,876	phosph.....	25,44

Deux combustions de cette substance avec l'oxide de cuivre ont donné :

1°	0,500 = acide carbonique	1,202 + eau	457
2°	0,402 =	0,960 +	362

Ces analyses fournissent pour cent :

1°	Carbone...	66,473	Hydrogène...	10,145
2°		66,363		10,034

La quantité d'azote a été appréciée en brûlant une certaine quantité de matière organique dans le vide que l'on établit facilement à l'aide de la pompe de M. Gay-Lussac destinée à cet usage; c'est ainsi que j'ai eu à la température de 23°,5, pression 76,8 :

Gaz......................... 150 cent. cubes contenant d'azote 3,15 à la température de 19°.

Le résultat de cette expérience ramené à 0° et à la pression de 76° donne :

Acide carbonique...	136,33	Carbone....	74,738
Azote.............	2,967		3,660

D'où nous concluons que la matière grasse rouge solide se compose, sur 100, de :

Carbone............	66,362
Hydrogène..........	10,034
Azote..............	3,250
Phosphore..........	2,544
Soufre	1,959
Oxigène............	15,851

A l'égard de la quantité de phosphore, nous dirons

qu'elle est moins variable que dans la substance précédente; cependant je dirai qu'elle est toujours plus forte dans la céphalote des aliénés; mais que dans la céphalote des idiots la quantité ne paraît pas changer; elle est ce qu'elle paraît être dans l'analyse ci-dessus qui est celle d'une céphalote normale.

Stéaroconote.

Je nomme ainsi une matière de nature grasse qui se trouve mélangée avec la précédente, et que l'éther en dissolvant celle qui l'accompagne laisse sous forme d'une substance féculente. Le nom de cette matière dérive du grec στεαρ, graisse solide, et de χονις, poudre, parce qu'en effet cette graisse se présente ainsi dans l'éther, et peut, après avoir été desséchée, se réduire en poussière ténue.

La stéaroconote est infusible; elle a une couleur fauve; sa combustion donne un charbon acide; elle n'a point de saveur; mais elle laisse sur la langue l'impression d'une graisse.

L'alcool ni l'éther bouillans ne peuvent dissoudre cette substance. Cependant c'est à la faveur de l'éther qu'elle a été extraite, sans doute en raison de la masse employée et de sa combinaison avec toutes les autres matières.

Les huiles essentielles et les huiles grasses la dissolvent facilement, ce qui explique aussi sa présence dans la solution du premier traitement éthéré A. car là elle se trouve avec une grande quantité de substances grasses, telles que la cérébrote, l'éléencéphol, la céphalote, la cholestérine. L'eau ne la dissout pas.

L'acide nitrique la dissout à l'aide de la chaleur sans présenter de phénomènes. Elle disparaît dans cet acide, et après quelques instans d'ébullition, elle reparaît sous l'apparence de graisse blanche, acide, soluble dans l'alcool bouillant, et cristallisant en petites lames brillantes, semblables à celles des acides margarique et stéarique. C'est très probablement un acide analogue.

La stéaroconote a donné à l'analyse pour 1000 à peu près la même quantité de phosphore et de soufre que les substances précédentes. J'ai obtenu pour moyenne de deux expériences :

Soufre.............	20,3
Phosphore..........	24,2

Mais la quantité de carbone et d'azote diffère considérablement. J'ai fait plusieurs expériences pour m'assurer de sa composition exacte, mais afin d'éviter des longueurs et des redites insignifiantes, je n'exposerai que les détails d'une seule.

Matière 0,300 =	Acide carbonique.....	610
	Eau.................	250

Ce qui fournit pour cent :

Acide carbonique.....	2030	=	Carbone....	59,832
Eau............. .	833	=	Hydrogène..	9,246

Température 26°, pression 76,5.

Gaz obtenu 257 centimètres cubes.

Contenant d'azote 16 c. c. à 20° centig.

Ces nombres se réduisent à 0° et à 76 de pression atmosphérique à :

Acide carbonique........	220,722
Azote..................	14,978

D'où l'on tire en poids :

Carbone.......	121,00
Azote.........	18,99

En comparant ces divers rapports, on obtient en définitive pour composition de la matière grasse en poudre :

Carbone..........	59,832
Azote............	9,352
Hydrogène........	9,246
Phosphore........	2,420
Soufre...........	2,030
Oxigène..........	17,120

De l'éléencéphol.

Cette substance est liquide, d'une couleur rougeâtre, d'une saveur désagréable ; elle est soluble en toutes proportions dans l'éther, les huiles essentielles et grasses. L'alcool la dissout à l'aide de la chaleur, mais beaucoup moins bien que l'éther. Cette substance dissout assez bien les autres matières du cerveau qui lui donnent de la consistance. Elle offre, du reste, peu de propriétés remarquables. Quant à sa composition, elle est tout à fait semblable à celle de la céphalote, d'où il résulte que ces deux matières sont isomeriques (1).

(1) Cette isomérie peut servir à expliquer un phénomène physiologique très important, le ramollissement de la pulpe cé-

De la cholestérine.

La cholestérine cérébrale, est une matière grasse cristallisable qui, au dire de tous les auteurs, est le résultat d'un changement morbifique. La quantité constante et considérable que j'ai trouvée dans le cerveau porte à penser, au contraire, que c'est un élément organique animal très répandu dans notre économie. L'on sait que M. Denis l'a rencontrée le premier dans le sang, et que M. Boudet, dans son travail sur ce liquide, en a constaté l'existence par des expériences positives. Mais la quantité qui se trouve dans le cerveau est si forte, qu'il paraît assez probable que la cholestérine prend là sa source, et qu'elle est chez les hommes ce qu'est la cétine chez certains cétacés.

La cholestérine cérébrale ne diffère en rien de la cholestérine des calculs biliaires découverts par Green. Comme elle, elle se fond à 145° (1), et peut rester fon-

---

rébrale, car la cépbalote ayant la même composition peut, sous l'influence morbifique, se métamorphoser en éléencéphol, dissoudre les autres matières solides du cerveau, et par là en diminuer la consistance.

(1) Je n'ai jamais pu obtenir une cholestérine fusible à 137°; cela tient probablement à la manière de faire l'expérience. Le procédé que j'ai adopté me semble assez simple et en même temps assez exact pour que je croie devoir le décrire.

Sur une lampe à esprit de vin, je place un creuset plein de mercure très pur afin que sa surface soit bien polie et privée d'oxide; dans ce bain métallique, j'enfonce un thermomètre et je place sur ce bain la substance que je veux examiner; je re-

due si on a le soin de ne pas la faire entrer en mouvement, la température descendant jusqu'à 115°. Mais si de 115° à 120° on la touche avec l'extrémité d'un cheveu qui par sa ténuité ne peut causer qu'un trouble insensible, on la voit se prendre en une masse cristalline.

Traitée par l'acide nitrique, elle se transforme en acide cholestérique. L'acide sulfurique lui fait prendre une belle couleur rouge de sang.

La cho lestérine des calculs biliaires, comme l'a très bien observé Kuhn, contient de 5,2 à 5,4 pour cent d'eau qu'elle perd par la fusion. La cholestérine cérébrale partage encore cette propriété, de sorte que les caractères qui distinguent l'une peuvent servir à caractériser l'autre.

Malgré l'identité de propriétés qui font de ces deux matières une seule, j'ai été curieux de les soumettre toutes deux à l'analyse élémentaire, non pas que je doutasse un seul instant de l'exactitude de l'analyse de M. Chevreul, non; car bien que ce chimiste ait fait ses

---

couvre le tout d'un disque de verre percé d'un trou au travers duquel passe la tige du thermomètre. J'élève la température graduellement et j'observe attentivement la matière soumise à l'expérience. Il est clair que dans ce cas je suis placé dans les circonstances les plus favorables pour avoir le degré exact qui fait entrer la matière en fusion.

Lorsque l'on veut prendre comparativement le point de fusion de plusieurs matières, on les place toutes sur le même bain de métal et on observe à la fois les substances et le thermomètre.

Ce procédé est préférable, je crois, à celui qui nécessite l'emploi des tubes qui peuvent indiquer des températures différentes selon que leurs parois sont plus ou moins épaisses.

travaux à une époque où l'analyse élémentaire avait moins de ressources qu'aujourd'hui, il n'a cependant jamais vu corriger ses résultats. D'où il faut conclure que les soins qu'il apportait dans ses recherches étaient extrêmes, et que par là il en aplanissait les difficultés.

En opérant dans l'appareil si ingénieux de M. Liebig, j'ai toujours obtenu pour les deux cholestérines les nombres suivans :

Carbone........	84,895
Hydrogène......	12,099
Perte..........	3,006

Cette analyse diffère peu de celle de M. Chevreul qui donne :

Carbone........	85,095
Hydrogène......	11,880
Oxigène........	3,025

La cholestérine cérébrale présente cependant un caractère qu'elle ne semble pas partager avec la cholestérine biliaire; c'est la manière dont elle se dissout dans l'alcool et la manière dont elle cristallise. L'on sait que la cholestérine des calculs se dissout assez difficilement dans l'alcool bouillant; que lorsqu'on filtre la solution, la matière se précipite aussitôt sous forme de lamelles brillantes; que ces lamelles, ensuite chauffées jusqu'à 145°, entrent en fusion sans perdre de leur transparence. La cholestérine cérébrale semble mieux se dissoudre et offre une dissolution comme onctueuse; puis par filtration et refroidissement, elle ne cristallise pas souvent immédiatement; la cristallisation commence

après un repos plus ou moins long, et se prend en lames très allongées qui affectent le plus joli groupement. On peut obtenir des lames aciculaires de plusieurs pouces de longueur; mais pour peu qu'elle contienne de cérébrote, sa cristallisation change : elle est opaque et petite. Lorsqu'on vient à chauffer ces belles lames jusqu'à 145°, elles perdent la quantité d'eau connue et s'opalisent quelques degrés avant d'entrer en fusion.

Voilà les seuls caractères qui différencient cette substance de celle plus anciennement connue, caractères fugaces dont la cause peut tenir à des traces presque impondérables de matière grasse étrangère à sa nature.

§ II.

Telle est la composition en principes immédiats du cerveau provenant d'un individu à l'état normal, et telle est aussi la composition de ces principes extraits des mêmes cerveaux. Mais si les matières énumérées ci-dessus se rencontrent dans tous les cerveaux humains, si la composition de ces principes est toujours pareille pour les cerveaux de même nature, ils offrent aussi une différence bien tranchée dans la proportion du phosphore et du soufre.

Déjà nous avons vu que la matière grasse obtenue dans le premier traitement éthéré A offrait une différence dans son homogénéité et dans sa solubilité dans l'éther, selon qu'elle provenait d'un cerveau d'aliéné ou d'un cerveau normal; que dans le premier cas la masse était homogène, qu'elle offrait des granulations blanchâtres composées de cérébrote qui résistaient à l'action

de l'éther, que cela tenait à une espèce de combinaison que contractent entre elles ces sortes de matières grasses. Il faut donc que le cerveau présente des phénomènes différens selon la bizarrerie de ses fonctions. C'est ce que nous allons examiner.

Avant d'attaquer cette question, qui rentre dans le domaine de la physiologie, jetons un coup d'œil sur les diverses analyses que nous venons de présenter, et nous serons frappés d'un certain air de famille dont elles semblent porter le cachet. En effet, en laissant de côté le phosphore et le soufre, qui du reste varient dans ces matières, nous verrons que la composition de la cérébrote correspond à $C^{27} H^{54} Az^{1} O^{4}$; celle de la céphalote à $C^{27} H^{53} Az^{1} O^{5}$ (1), celle enfin de la stéaroconote à $C^{9} H^{18} Az^{1} O^{2}$. De sorte que dans toutes il se présente un hydrogène bicarboné combiné à 1 atome d'azote, à tel point qu'en considérant l'hydrogène carboné comme radical, nous aurons trois azotures dont le premier pourrait être considéré comme type et présenterait cette composition $C^{9} H^{18} Az^{1}$ et les autres par $C^{9} H^{18} \times 3 + Az^{1}$, ce qui indique clairement que ces azotures seraient tribasiques; et alors, par suite de cette supposition, on est conduit à admettre tout naturellement que l'azote, dans les substances animales, jouerait le même rôle que l'oxigène dans les substances inorganiques. Je

(1) Ici pour avoir un hydrogène carboné semblable à celui de la cérébrote, il faudrait 1 atôme d'hydrogène de plus dans la formule; la cause de cette perte dépend très probablement de l'analyse.



suis persuadé que dans nombre de circonstances les choses se passent ainsi.

Si l'on admet que la matière organisée est sous l'influence des combinaisons binaires, chose probable dans certains cas et inadmissible dans d'autres, il faut aussi admettre que les élémens peuvent d'abord se réunir plusieurs à la fois pour former un radical, radical qui suivrait alors la loi des combinaisons binaires définies ; mais que ce radical peut être simple, binaire ou ternaire. Ainsi les combinaisons des corps bruts sont presque toujours binaires, ont un radical simple et se forment sous l'influence du magnétisme terrestre. Les combinaisons d'origine végétale sont aussi quelquefois binaires, d'autres fois ternaires, jamais plus compliquées et ont constamment un radical binaire. Ces combinaisons sont produites également par une cause électrique peut-être différente de la première, de telle sorte que l'une serait le magnétisme et l'autre l'électricité. Enfin les matières d'origine animale offriraient des combinaisons ternaires souvent beaucoup plus compliquées, mais dont le radical serait constamment ternaire et aurait l'azote pour élément ; et toutes ces combinaisons seraient, sous l'influence de la vie, sollicitées par des lois qui appartiennent à des causes bien certainement inconnues.

D'après ces idées bien vagues, il est vrai, mais qu'une diction plus affirmative ne rendrait pas plus claires pour celui qui aime à remonter des effets aux causes, nous aurons des radicaux simples dans les combinaisons inorganiques, des radicaux binaires, quelquefois ternaires, dans les combinaisons phytogéniques et des radicaux

ternaires et plus compliqués encore dans les combinaisons *zoogéniques*.

En chimie végétale, il est en effet assez commun de voir l'hydrogène carboné jouer le rôle de radical et s'unir à l'oxigène, comme je l'ai dit dans une note sur les huiles essentielles, alors que nous n'avions en France aucune connaissance des idées de M. Berzélius sur la constitution des éthers. Il joue aussi le rôle d'une base, comme l'a très bien démontré M. Dumas; et cette double propriété de l'hydrogène carboné ne doit nullement étonner les observateurs. Je suis sûr que dans bien des combinaisons nous aurons l'occasion de rencontrer ce phénomène qui ne peut tenir qu'à une sorte de polarisation produite par l'assemblage des atomes primitifs. Eh bien, pourquoi les substances zoogènes azotées ne présenteraient-elles pas des phénomènes analogues avec leur radical ternaire azoté? Sans doute il en est ainsi; mais comme là la matière est plus complexe, elle doit nécessairement offrir des phénomènes d'un autre ordre, et je n'hésite pas à dire que nous rencontrerons plusieurs azotures remplissant l'office de radicaux et devenant ainsi le centre de plusieurs groupes de corps futurs.

Cette manière de voir, à laquelle bien certainement je n'ajoute que l'importance que doivent mériter de pareilles théories, n'est pas aussi ridicule que l'on pourrait le croire, Car je puis envisager de la même manière, et sans forcer le chiffre, des substances végétales azotées, qui semblent par cela même être régies par les lois qui régissent les matières animales.

L'on sait que M. Liebig a trouvé pour composition de la cinchonine les chiffres correspondant à C^{20} H^{22} Az^{2}

O. L'on sait aussi que M. Berzélius et M. Pelletier, plus tard, ont cru devoir corriger cette analyse pour avoir un radical commun aux alcalis du quinquina, et la formule ci-dessus est devenue alors égale à $C^{20}\ H^{24}\ Az^{2}\ O$. Cependant ces chimistes savent très bien que M. Liebig est un des premiers analystes de l'époque, et que ses résultats sont toujours rigoureusement exacts. Mais que d'excuses ne trouve-t-on pas quand on veut faire prévaloir une théorie !

En faisant rentrer ces alcalis dans ma manière de voir, et en faisant choix du véritable radical, nous n'aurons pas besoin de corriger une bonne analyse, et plusieurs alcalis étrangers à ceux des quinquina se réduiront à des hydrates et des oxides d'un même radical. Tous les alcalis ne peuvent pas se représenter de la même manière sans compliquer singulièrement les phénomènes. Ce qui indique facilement que ce sont des substances qui, quoique alcalines, appartiennent évidemment à un autre ordre.

Alcalis du même ordre.

Cinchonine, $C^{20}\ H^{20}\ Az^{2} + H^{2}\ O$ hydrate du radical.

Quinine, $C^{20}\ H^{20}\ Az^{2} + H^{4}\ O^{2}$ bi-hydrate du radical.

Aricine, $C^{20}\ H^{20}\ Az^{2} + O + H^{4}\ O^{2}$ bi-hydrate d'oxide du radical.

Sabadilline, $C^{20}\ H^{20}\ Az^{2} + O^{2} + H^{6}\ O^{3}$ tri-hydrate de bioxide.

Résinigomme, $C^{20}\ H^{20}\ Az^{2} + O^{2} + H^{8}\ O^{4}$ quadri-hydrate de bi-oxide.

Les alcalis d'un autre ordre peuvent être représentés à peu près de la même manière, en supposant le radical

égal à C^{30} H^{30} Az^{2} ; mais leur dissection conduirait à un résultat ridicule. C'est ainsi que la strychnine serait un hydrate de bioxide = $C^{30} H^{30} Az^{2} + O^{2} + H^{2} O$, que la brucine deviendrait un formiate d'oxide bi-hydraté = $C^{30} H^{30} Az^{2} + O + C^{2} H^{2} O^{3} + H^{4} O^{2}$, que la morphine pourrait être considérée comme un tartrate d'hydrate du radical semblable à la formule $C^{30} H^{30} Az^{2} + C^{4} H^{4} O^{5} + H^{2} O$, et que la vératrine enfin ne serait qu'un acétate du radical tri-hydraté = $C^{30} H^{30} Az^{2} + C^{4} H^{6} O^{3} + H^{6} O^{3}$. Peut-on sérieusement considérer ainsi ces alcalis sans tomber dans l'absurde et dans le ridicule le plus grand? Mais ne pourrait-on pas supposer encore dans ces alcalis le même radical C^{20} H^{20} Az^{2} et répartir C^{10} H^{10} sur les autres élémens qui deviendraient susceptibles de produire des phénomènes et des produits inconnus?

Dans ce moment je suis tellement porté à penser que C^{20} H^{20} Az^{2} est le corps qui provoque la forme alcaline (1) que nous avons donné la composition, M. Pel-

(1) Dans un Mémoire antérieur, j'ai attribué les propriétés alcalines à la forme physique de la molécule, forme produite par le groupement des atomes élémentaires de cette molécule. Cette idée que j'ai généralisée et qui est la cause, sinon première, du moins secondaire, des propriétés, n'est point détruite par ces diverses considérations. Cette manière de rapporter la propriété des corps à la forme de la molécule paraît si naturelle que déjà l'on dit *forme d'éther*, comme l'on dira forme *d'acide*, etc. Je me plais à rappeler ici ces diverses expressions parce que je vois avec plaisir qu'elles ne sont introduites dans le langage chimique que depuis mon travail sur les substances quaternaires d'origine organique dans lequel j'ai donné quelques considérations sur l'alcalinité.

letier et moi, d'un alcali nouveau qui pourrait bien ne pas être la véritable; je veux parler de la ménispermine, dont la formule = $C^{18}\ H^{24}\ Az^{2}\ O^{2}$. L'on sait que cette formule a été obtenue, en raison de la petite quantité de matière, à l'aide de l'appareil de M. Gay-Lussac, aussi je me propose de revenir sur cette analyse en employant d'autres méthodes.

Du reste, lorsque le vaste champ des métamorphoses sera parcouru, peut-être que ce qui nous paraît impossible et absurde ne deviendra qu'une chose toute naturelle et des plus simples.

Mais laissons ces digressions théoriques auxquelles je me suis abandonné pour tâcher de démontrer que les alcalis organiques paraissent avoir un radical commun azoté soumis aux lois qui gouvernent la chimie animale.

C'est sous le point de vue physiologique surtout que le cerveau devient intéressant; ici je serai sobre de réflexions, dans la crainte de m'égarer dans une route qui ne m'est pas très familière; mes prévisions ne seront pas idéales, elles seront toutes matérielles et basées sur les faits observés.

A l'analyse des divers produits retirés du cerveau, nous avons d'abord donné la composition de ces matières à l'état normal, et nous avons dit que ces matières contenaient toujours de 2 à 2,5 de phosphore et de soufre pour 100. Mais nous avons dit aussi que les matières retirées du cerveau *idiotique* ne produisaient pas cette quantité de phosphore. Je n'ai jamais rencontré plus de 1 à 1,5 pour cent de phosphore dans les graisses de ces cerveaux. Nous avons dit encore que les substances grasses retirées d'un cerveau *aliénique* offraient une

plus grande proportion de phosphore et qu'on en retirait depuis 3 jusqu'à 4, 4,5 pour cent. D'un autre côté, que les matières que nous avons décrites se trouvent dans tous les cerveaux. Il faut donc en conclure que cet élément (phosphore) est le principe excitant du système nerveux.

J'ai hésité long-temps à supposer que le phosphore pût jouer un rôle dans les fonctions du cerveau; mais qu'y aurait-il d'étonnant après tout que le phosphore prît une si grande part dans les fonctions du système nerveux? Déjà, en ne le considérant que comme une substance inorganique, il présente des phénomènes presque miraculeux. Que l'on juge donc maintenant quelles pourront être ses propriétés, si on le suppose combiné à ce principe vital qui anime l'organisme.

Il suivrait de ces idées et de ce qui précède, que l'absence du phosphore dans l'encéphale réduirait l'homme à la triste condition de la brute (1), qu'un grand excès irrite le système nerveux, exalte l'individu, le plonge dans le délire épouvantable que nous appelons folie, aliénation mentale. Enfin qu'une proportion moyenne rétablit l'équilibre, fait naître les plus sublimes pensées, et produit cette harmonie admirable qui n'est que l'âme des spiritualistes.

En traitant du système nerveux, je crois, comme

(1) Je ne me suis point assuré si les cerveaux d'animaux contiennent ou non du phosphore; il est probable qu'ils en contiennent aussi : ce qui ferait supposer, en admettant que ce corps modifie les fonctions de cet organe, qu'il serait là en combinaison avec d'autres corps combustibles.

chimiste, avoir rempli ma tâche, non que j'aie la vaine prétention d'avoir épuisé le sujet; il est beaucoup trop vaste pour cela, et il serait à désirer que d'autres s'en occupassent encore, car il me semble que je n'ai fait que l'effleurer. Reste maintenant la tâche du thérapeutiste habile, qui consiste à voir si, d'après ces données chimiques, il peut attiédir certaines maladies de l'encéphale si horribles pour l'espèce humaine. Je ne doute pas qu'avec quelques tentatives il ne parvienne à un résultat heureux.

Conclusions.

D'après les faits nombreux contenus dans ce travail, on remarque :

1° Que la matière grasse blanche diffère de la matière grasse grise par des globules plus petits, et que leurs fonctions doivent par conséquent présenter des phénomènes différens.

2° Que le cerveau contient un plus grand nombre de graisses qu'on ne l'avait supposé, et que ces substances peuvent expliquer une foule de causes physiologiques.

3° Que le ramollissement de la matière cérébrale peut facilement s'expliquer en admettant, ce qui est vraisemblable, que la céphalote serait susceptible, sous certaines influences morbifiques, de se transformer en éléencéphol, corps liquide qui lui est isomérique et habile à dissoudre les autres graisses cérébrales.

4° Que la cholestérine qui, jusqu'à présent, n'avait été trouvée que par traces dans la bile et presque d'une manière microscopique dans le sang, mais en

quantité plus grande dans les calculs biliaires, était considérée comme produit morbide ; mais que mes expériences prouvent bien clairement que cette substance est un élément principal du système nerveux et qu'il paraît être élaboré par lui. C'est encore un phénomène qui était complètement inconnu et qui me semble expliqué maintenant d'une manière décisive.

5° Que la cholestérine se trouvant en abondance dans l'encéphale, peut servir à distinguer les mammifères cétacés des humains ; car les premiers ne donnent qu'une substance analogue, il est vrai, par son aspect, à la cholestérine, mais très différente par ses propriétés chimiques ; c'est la cétine.

6° Que le phosphore existe réellement dans la matière cérébrale, qu'il remplit les fonctions d'un organe ou d'un élément excitant ; qu'il doit être considéré comme jouant un rôle peut-être des plus importans dans le système nerveux, et par suite dans toute notre économie.

7° Que toutes les substances azotées sont soumises à des lois particulières et que les alcalis végétaux paraissent en être dépendans ; que, dans certains cas, l'azote, dans les matières organiques, remplit le même rôle que l'oxigène dans les matières inorganiques. De sorte que, en conservant les expressions d'*oxide*, l'on devrait admettre celle d'*azotide*.

8° Que la forme alcaline enfin semblerait être provoquée par la formule $C^{20} H^{20} Az^{2}$, formule qui devient le radical d'un certain nombre d'alcaloïdes.

Lettre de M. Morin, capitaine d'artillerie, à M. Arago sur diverses Expériences relatives au Frottement et au Choc des corps.

Monsieur,

J'ai l'honneur de vous adresser un Mémoire que je vous prie de vouloir bien mettre sous les yeux de l'Académie et que j'aurais vivement désiré lui présenter moi-même; mais, retenu à Metz par mon service, je suis privé de cet honneur, et je me bornerai dans cette lettre à vous donner une analyse succincte de ce travail, auquel vous avez eu la bonté de vous intéresser, lors de vos séjours annuels en cette ville.

Le premier chapitre contient les résultats des expériences faites en 1833, pour étendre les lois trouvées précédemment au cas où des pierres, des briques, des bois, des métaux glissent sur des pierres tendres ou dures, et pour déterminer l'intensité du frottement, soit pendant le mouvement, soit après un contact prolongé. Ces résultats prouvent que, dans tous les cas, le frottement est encore 1° proportionnel à la pression; 2° indépendant de la vitesse du mouvement; 3° indépendant de l'étendue des surfaces.

Ce chapitre contient aussi les résultats de quelques expériences sur le cas où il y a entre les pierres une couche de mortier frais, et ils ont conduit aux mêmes conclusions. Je me propose d'examiner cette année ce qui a lieu quand le mortier a acquis un certain degré de consistance.

On admet généralement et, d'après l'intensité des pressions pour lesquelles les lois du frottement ont été vérifiées, il paraît évident *à priori* que, pendant l'acte du choc de deux corps, le frottement dû aux efforts réciproques de compression suit encore les mêmes lois que dans le cas des pressions simples. J'ai cru néanmoins devoir le constater par des observations directes, et c'est ce qui m'a conduit incidemment aux expériences sur la transmission du mouvement par le choc dont il est question au chapitre 2.

En combinant les flexions d'un dynamomètre auquel était suspendu le corps choqué avec le mouvement uniforme d'un plateau qui recevait une trace continue de ces flexions, j'ai pu obtenir une courbe qui représentait la loi du mouvement imprimé à ce corps par le choc d'un projectile sphérique, et par suite déterminer graphiquement la vitesse transmise. Je suis ainsi parvenu à vérifier que, dans le choc d'un projectile sur une caisse remplie de terre glaise plus ou moins consistante, de sable fin ou de pièces de bois, la vitesse transmise a exactement la valeur qui lui est assignée par la théorie du choc des corps mous, et que, quand le choc a lieu sur une plaque en fonte placée dans la caisse, la vitesse transmise à cette caisse a la valeur que l'on déduit de la théorie du choc des corps élastiques.

Le mode d'expérimentation que j'ai employé dans ces expériences est susceptible de fournir la loi graphique du mouvement oscillatoire d'un ressort ou d'une lame élastique, et pourrait s'appliquer avec succès dans beaucoup de cas à la détermination des lois des mouvemens vibratoires.

En même temps que le projectile imprimait le mouvement à la caisse remplie de terre glaise ou de sable, il pénétrait dans les corps mous. J'ai dû examiner simultanément cet effet et rechercher les lois auxquelles il est soumis. Dans certains cas, j'ai procédé par l'observation des pénétrations totales ; mais pour arriver à la détermination complète de ces lois, j'ai modifié mes appareils de manière à obtenir entre les profondeurs de pénétration et le temps une relation graphique dont je pusse déduire les lois cherchées. J'y suis parvenu facilement, et je crois avoir démontré par l'expérience, que la résistance des corps mous ou des milieux imparfaits à la pénétration des projectiles est 1° indépendante de la vitesse du mouvement, 2° proportionnelle à l'amplitude de l'impression, ainsi que l'a supposé D. G. Juan. Ces expériences, qui forment le sujet du chapitre 3, ne sont au reste que le prélude de celles que doit entreprendre cette année, sur une plus grande échelle, une commission d'officiers d'artillerie de l'école de Metz.

Le chapitre 4 est relatif à des expériences directes sur le frottement pendant le choc ; les appareils n'offrent rien de nouveau, et les résultats ont pleinement confirmé que, dans ce cas, cette résistance suit les mêmes lois que dans celui où les corps sont soumis à des pressions simples.

Le Mémoire est terminé par une notice sur laquelle je crois devoir appeler votre attention, parce que j'y indique une foule d'applications importantes des procédés dynamométriques et chronométriques que j'ai mis en usage dans mes recherches antérieures. Au moyen de légères modifications, dont je cherche à indiquer suc-

cinctement les principales, on peut, en effet, appliquer ces moyens d'observation à des phénomènes qui s'accomplissent dans moins d'un centième de seconde, en représenter la loi par des courbes d'une amplitude suffisante et obtenir la valeur du temps pendant cette durée, avec une approximation qui dépasse tout ce que l'on a fait jusqu'ici, puisqu'elle peut aller facilement au delà de $\frac{1}{6000}$ de seconde.

Je m'attache à faire voir que, par ces moyens d'observation, on pourra étudier le frottement de roulement, le tirage des voitures sur tous les chemins, le halage des bateaux, l'action des fluides sur les corps en repos ou en mouvement, la résistance de l'air, la pénétration des projectiles dans les divers milieux, la loi des mouvemens vibratoires, la loi de la dilatation des corps par la chaleur, celle de la formation de la vapeur, la marche du thermomètre, la durée de la transmission du fluide électrique, la loi du mouvement des projectiles dans l'air et même dans l'âme des canons et des fusils à vent, celle du recul des bouches à feu, et par suite celle de l'action de la poudre dans les canons; les variations périodiques du mouvement des machines; ce qui conduira à des règles pratiques pour la construction des volans, etc., etc., ainsi qu'une foule d'autres questions imparfaitement résolues jusqu'ici.

L'intérêt que vous avez pris à mes travaux me fait espérer, Monsieur, que vous excuserez la longueur de cette lettre, et que vous voudrez bien prier en mon nom l'Académie de renvoyer l'examen de mon Mémoire à une commission. Je serai amplement récompensé si

l'Académie accorde à ce Mémoire l'approbation qu'ont obtenue les précédens.

Veuillez agréer, Monsieur, l'expression du respect avec lequel je suis, etc.

Metz, le 1er mars 1834.

Description de la Junckérite ou Fer carbonaté prismatique, nouvelle espèce minérale;

Par M. Dufrénoy,

Ingénieur des Mines.

Le fer carbonaté cristallise en rhomboèdres dont l'angle est de 107°. Les différens cristaux secondaires de cette substance se déduisent facilement de la forme primitive que nous venons d'indiquer; on sait en outre que le fer spathique, variété lamelleuse de fer carbonaté, présente constamment un clivage triple qui conduit au rhomboèdre de 107°. La cristallisation de cette substance est du même genre que celle de la chaux carbonatée, et il n'existe qu'une légère différence entre les angles de ces deux carbonates long-temps confondus ensemble, même par le fondateur de la minéralogie cristallographique. La substance dont je vais donner la description est composée des mêmes élémens que le fer carbonaté, mais sa forme dérive d'un prisme rhomboïdal droit sous l'angle de 108° 26′. Ces cristaux présentent par conséquent une anomalie avec la cristallisation

ordinaire du fer carbonaté ; d'un autre côté, ils offrent un rapprochement remarquable avec la forme de l'arragonite qui est également un prisme rhomboïdal droit. On peut donc regarder les cristaux de junckérite comme représentant l'arragonite du fer, et, sous ce rapport, cette substance est d'un grand intérêt minéralogique, parce qu'en nous fournissant un nouvel exemple de dimorphisme, elle nous permet de hasarder quelques conjectures sur les lois qui régissent cette propriété remarquable des corps.

Les cristaux de junckérite sont des octaèdres rectangulaires dont les faces, arrondies à la manière des cristaux de diamant, sont presque égales ; la surface des cristaux est matte, circonstance qui, jointe à la convexité des faces, ne permet pas de mesurer les angles de cette substance ; mais la junckérite possède trois clivages qui dévoilent sa forme primitive ; ils sont tous trois miroitans et faciles à mesurer ; deux clivages sont parallèles aux plans diagonaux de l'octaèdre sous lequel se présente la junckérite, et forment entre eux un angle de 108° 26′ ; le troisième est perpendiculaire à l'axe de ce même octaèdre ; ils conduisent par conséquent à un prisme droit rhomboïdal sous l'angle de 108° 26′.

Les deux clivages verticaux sont très faciles, et je les ai observés dans tous les cristaux de junckérite ; je n'ai, au contraire, obtenu que très rarement le troisième. Cette différence tient peut-être à la petitesse des cristaux, qui ont au plus 2 millimètres de longueur.

La junckérite est d'un gris jaunâtre assez analogue à la couleur de certaines variétés de schéelin calcaire ; un grand nombre des cristaux que je possède sont recouverts

d'une pellicule ocreuse due à l'altération de leur surface, mais ces mêmes cristaux ont une cassure éclatante et très nette.

Cette substance raie facilement la chaux carbonatée; elle est rayée par la chaux phosphatée et attaquable par tous les acides à l'aide d'une légère chaleur.

Au chalumeau, elle donne avec le borax un verre transparent d'un vert jaunâtre, qui devient brun quand on met une forte proportion de matière.

Sa pesanteur spécifique est 3,815.

La junckérite a été trouvée à la mine de Poullaouen en Bretagne, dans une galerie de recherche ouverte dans le puits *Kœnig*. Elle tapisse des petites veines quartzeuses qui traversent la grauwacke dans laquelle le puits est pratiqué. M. Paillette, sous-directeur de l'établissement de Poullaouen, auquel nous devons la découverte de ces cristaux, leur a donné le nom de *junckérite*, en l'honneur du directeur, M. Juncker, qui a préservé ces mines d'une ruine certaine, par les nombreuses améliorations qu'il y a introduites. L'une des principales est l'établissement d'une machine à colonne d'eau, dont la puissance a permis de pénétrer jusqu'au fond des travaux de la mine du Huelgoat et de porter l'exploitation dans un champ vierge.

Analyse. — La forme cristalline de la junckérite et son aspect extérieur m'ayant fait présumer que cette substance pouvait être du scheelin calcaire, j'ai fait une première analyse en attaquant cette substance par l'acide nitrique concentré; la quantité de matière sur laquelle j'avais opéré étant très petite, fut bientôt évaporée à siccité, et je m'aperçus alors que la substance contenait

une grande quantité de fer ; néanmoins, toujours persuadé qu'il devait y avoir de l'acide tungstique dans la substance, je fis digérer successivement sur le résidu de l'alcool à 40° et de l'ammoniaque. L'alcool devait dissoudre les nitrates de chaux et de magnésie, et l'ammoniaque se combiner avec l'acide tungstique. Je trouvai par ce moyen une petite quantité de magnésie.

J'ai repris le fer par de l'acide hydrochlorique ; cette opération a laissé un résidu blanc qui était de la silice ; j'ai précipité le fer par de l'hydrosulfate d'ammoniaque, afin de m'assurer s'il existait encore un peu de magnésie avec le fer. Effectivement j'en ai trouvé une petite quantité. N'ayant à ma disposition qu'environ un gramme de substance, j'ai fait cette première analyse sur $0^{g},628$.

Elle m'a donné :

Oxide rouge de fer			0,3760
Silice			0,0510
Magnésie	dans l'alcool	0,0090	0,0215
	dans l'hydrosulfure.	0,0125	
			0,4485

La perte considérable que présente cette analyse m'a fait penser que la junckérite contenait un corps volatil ; et, d'après le rapport qui existe entre le fer et la perte, je présumai que ce devait être de l'acide carbonique. Je fis une seconde analyse sur $0^{g},401$, et pour constater cette présomption, j'attaquai la substance dans un tube que j'étirai à la lampe ; j'y introduisis ensuite de l'eau régale par absorption par le même procédé qui sert à introduire les liquides dans les tubes thermométriques, et je dis-

posai l'appareil de manière à recueillir l'acide carbonique dans de l'eau de baryte; aussitôt que la liqueur fut échauffée au moyen d'une lampe à l'esprit de vin, il y eut effervescence, et il se déposa du carbonate de baryte. L'effervescence étant très vive, je craignis d'éprouver quelque perte par déjection, et je ne continuai pas à recueillir l'acide carbonique.

Après avoir fait bouillir quelque temps la substance avec l'eau régale, il resta un résidu blanc pesant 0g,0675 composé de silice non attaquée et de silice gélatineuse.

Je précipitai le fer par l'ammoniaque, j'obtins 0g,214 de peroxide.

La liqueur ne donna aucune trace de chaux par l'oxalate d'ammoniaque, mais le phosphate de soude y produisit un précipité correspondant à 0g,015 de magnésie.

Enfin je reconnus, au moyen de l'acide acétique et l'hydrosulfate d'ammoniaque, que le fer était parfaitement pur.

Il résulte évidemment de cette seconde analyse que la junckérite est un carbonate de fer; la comparaison de la perte et de l'acide carbonique nécessaire pour saturer le fer montre que, malgré sa forme anomale, cette substance contient les mêmes proportions de base et d'acide que le fer spathique.

Je vais transcrire ces deux analyses en tranformant le peroxide de fer en protoxide et en rétablissant l'acide carbonique correspondant.

	Ire ANALYSE.		IIe ANALYSE.	
	Pour $0^{gr},6280$.	Pour 100.	Pour $0^{gr},401$.	Pour 100.
Protoxide de fer	0,3375	0,536	0,1922	0,479
Acide carbonique	0,2115	0,335	0,1204	0,300
Silice	0,0510	0,081	0,0675	0,168
Magnésie	0,0215	0,037	0,0150	0,039
Perte	0,0065	0,011	0,0059	0,014
	0,6280	1,000	0,4010	1,000

La seconde analyse contient beaucoup plus de silice que la première, ce qui tient à ce que j'avais choisi pour cette première opération les cristaux les plus purs. Mais quelque soin qu'on apporte à les trier, il est impossible de séparer complètement la gangue à laquelle ils adhèrent. La silice non attaquée que l'on a trouvée dans la seconde analyse indique qu'une partie était à l'état de quartz, tandis que l'autre était combinée avec la silice. Effectivement, quand on étudie la gangue, on remarque que les cristaux de fer carbonaté sont adhérens à du quartz hyalin et que la grauwacke qui la renferme est magnésienne.

Observations. — La plupart des carbonates cristallisent en rhomboèdre; les carbonates qui n'affectent point cette forme, comme le carbonate de baryte, le carbonate de strontiane, le carbonate de plomb, etc., possèdent un système cristallin analogue à l'arragonite. L'analogie conduit donc à supposer que nous ne connaissons qu'une des formes de ces carbonates, et que, si jamais on rencontrait la seconde, elle devrait appartenir

au système rhomboédrique. La découverte de la junckérite vient appuyer cette supposition, en fournissant un second exemple d'un carbonate d'une composition bien déterminée, qui se présente à la fois sous la forme rhomboédrique et sous celle d'un prisme droit rectangulaire.

La forme primitive du plomb carbonaté est un prisme droit rhomboïdal sur l'angle de 117°. Elle ne diffère de celle de l'arragonite que de 50 à 55 minutes; mais le plomb sulfocarbonaté de Leadhill en Ecosse, décrit par M. Brooke, cristallise en rhomboèdre dont l'angle est de 107° 30′. Si on admettait que cette combinaison n'est pas une substance particulière, mais seulement un carbonate de plomb, mélangé de sulfate de plomb, supposition très plausible, parce que ces deux élémens ne sont pas en proportions définies, et que l'on connaît plusieurs de ces mélanges, on aurait le troisième exemple de carbonate présentant le dimorphisme; il y aurait en outre cela de remarquable que les mêmes rapprochemens entre les angles des carbonates rhomboédriques 105° 5′, 107°, 107° 30′, se retrouveraient dans les carbonates en prismes rhomboïdaux droits, 116° 5′, 117°, 118°. On pourrait donc supposer que les deux formes que présentent les substances douées de dimorphisme sont liées entre elles par une loi, comme les deux racines d'une équation du second degré, et que l'une étant connue, l'autre s'en déduirait nécessairement : le prisme rhomboïdal serait, d'après le peu d'exemples que nous possédons, la forme correspondante au rhomboèdre. Peut-être pourrait-on indiquer, comme des exemples de la présomption que j'émets, le fer oligiste dont on indique

des cristaux octaèdres, et la fonte qui cristallise tantôt en octaèdres, tantôt en rhomboèdres. Je cite ces deux dernières substances avec doute, parce que je ne connais pas les angles du fer oligiste octaèdre, et qu'on ne sait pas si la fonte rhomboèdre présente la même composition que la fonte qui affecte la forme octaèdre.

Je ferai remarquer en outre que la pesanteur spécifique de l'arragonite est un peu plus considérable que la pesanteur spécifique de la chaux carbonatée, 29 au lieu de 27; la pesanteur spécifique du fer carbonaté prismatique est de 38, tandis que celle du fer spathique est de 36. Il paraîtrait, d'après ces deux exemples, que lorsque les molécules se groupent de manière à affecter la forme prismatique, elles se condensent plus fortement que lorsqu'elles se réunissent pour former des rhomboèdres.

Observation sur la Loi de diffusion des Gaz de M. Graham;

Par M. T. S. Thomson.

L'objet du Mémoire de M. Graham est d'établir avec une exactitude numérique la loi suivante de la diffusion des gaz : « La diffusion ou le mélange spontané de deux gaz en contact s'effectue par un échange de position de volumes infiniment petits de ces gaz, lesquels volumes ne sont pas nécessairement de même grandeur, mais sont

pour chaque gaz, inversement proportionnels à la racine carrée de la densité de ce gaz. » Pour le détail des belles expériences de M. Graham, je renverrai le lecteur au mémoire original (1), me contentant de donner une courte esquisse de la méthode qu'il a suivie dans ses opérations et des résultats de ses observations qui, sans aucun doute, reviennent à une démonstration rigoureuse de la loi qui précède. M. Graham a examiné le pouvoir de diffusion de différens gaz; mais comme le principe qui fait la base de ses opérations est le même dans tous les cas, il nous suffit de nous arrêter à l'exemple qui se présente le premier et qui est le plus complètement développé, celui de la diffusion de l'hydrogène dans l'air atmosphérique. L'instrument qu'il emploie consiste en une boule de verre de deux pouces de diamètre, soufflée sur un tube de $\frac{4}{10}$ de pouce. L'extrémité supérieure du tube au dessus de la boule était fermée avec du plâtre de Paris; c'était le milieu poreux adopté pour mettre en évidence la diffusion mutuelle des gaz. L'instrument étant rempli d'hydrogène avec les précautions voulues, on le place dans une jarre de verre au fond de laquelle on met de l'eau, et à mesure que celle-ci s'élève dans le tube, par suite de la grande rapidité de diffusion de l'hydrogène, on maintient le niveau extérieur à la même hauteur en faisant à mesure de nouvelles additions d'eau afin d'éviter l'action mécanique d'une pression atmosphérique croissante. A la fin de l'expérience, lorsque l'hydrogène s'est entièrement dissipé, et que le ni-

(1) Edinb., *Phil. Trans.* and *London and Edinb. Phil. mag.*, vol. II, p. 175.

veau est devenu stationnaire, on mesure avec exactitude la quantité de l'air remplaçant, et on la compare avec le volume connu d'hydrogène primitivement introduit dans l'instrument. Le rapport $\frac{\text{vol. primitif d'hydrogène}}{\text{vol. d'air remplaçant}}$ = le volume de diffusion de l'hydrogène rapporté à celui de l'air pris comme unité. La moyenne de cinq expériences a donné 3,848 pour le volume de diffusion de l'hydrogène, ce qui s'accorde avec la loi énoncée. Car la densité de l'hydrogène étant 0,0694, dont la racine carrée est 0,2635, nous avons la proportion 0,2635 : 1 :: 1 : 3,7947, volume de diffusion de l'hydrogène. Ce nombre est très approché de celui que donne l'expérience. L'acide carbonique, le chlore, l'acide sulfureux, le protoxide d'azote et d'autres gaz traités de la même manière offrent des résultats semblables, qui tous tendent à faire voir que leurs volumes de diffusion respectifs sont en raison inverse des racines carrées de leur densité.

Dans l'intention d'expliquer des contradictions apparentes dans les résultats d'expériences faites dans des circonstances variées, M. Graham a cherché à déterminer la quantité de différens gaz qui se précipite dans le vide par de petites ouvertures, lorsqu'on les soumet à l'influence d'une pression mécanique. En opérant comme précédemment, toujours en se servant du plâtre de Paris comme milieu poreux, il a forcé divers gaz à entrer dans un récipient vide d'air. Les vitesses comparatives de leur arrivée ont été déduites des indications d'une jauge à baromètre fixée à l'appareil. Sous la même pression, le même volume de gaz est entré dans le temps exprimé par les nombres de la table suivante, en com-

mençant à la pression de 29 pouces anglais, et terminant à celle de 27 pouces.

Air sec....................	10′	0″
Air saturé d'humidité à 60°...	10	0
Acide carbonique	10	0
Azote.....................	10	0
Oxide de carbone	9	30
Gaz oléfiant	7	50
Gaz de houille	7	0
Hydrogène.................	4	0

On a trouvé que la vitesse du même gaz sous différentes pressions variait avec la pression, mais non pas en raison directe de cette pression. Sous une pression double, la vitesse ne l'était pas tout à fait. M. Graham termine en remarquant que la loi qu'il a découverte n'a été ni prévue ni expliquée par aucune des théories actuellement existantes de la philosophie corpusculaire.

L'objet des remarques suivantes est de faire voir que les faits rapportés par M. Graham, loin d'être en contradiction avec toutes les théories proposées sur les rapports mécaniques de gaz mélangés, fournissent une confirmation élégante et frappante de l'hypothèse de Dalton à ce sujet, savoir, que les molécules d'un gaz ne sont pas élastiques ou répulsives à l'égard des molécules d'un autre gaz, mais seulement de celles de leur propre espèce. Le trait le plus sensible et le plus remarquable de la loi de M. Graham est que les vitesses mutuelles de diffusion des gaz sont exactement proportionnelles aux nombres que la théorie assigne à leurs vitesses relatives pour se précipiter dans le vide.

Cette portion des expériences de M. Graham dont on vient de parler, est, ce me semble, en opposition avec la loi reçonnue de la mécanique des gaz, qui établit que les vitesses de divers gaz se précipitant dans le vide sont inversement proportionnelles aux racines carrées des densités de ces gaz. La démonstration de cette loi est cependant si rigoureuse et tellement à l'abri de toute objection, qu'elle peut faire soupçonner naturellement qu'il y a dans les faits que rapporte M. Graham ou de l'inexactitude d'observation, ou, ce qui est plus probable, quelque chose de défectueux dans le principe de son mode d'opération, qui l'a conduit à des conclusions erronées. Ce qui rend cette hypothèse bien probable, c'est qu'il existe une certaine concordance entre les observations de M. Graham et les proportions que donne la loi théorique. Par exemple, il trouve que la vitesse de l'hydrogène qui entre dans le vide est considérablement plus grande que celle de l'air ordinaire placé dans les mêmes conditions, mais cependant pas tout à fait aussi grande que la théorie l'indiquerait. Il y a encore une circonstance qui peut jeter plus de doute encore sur l'exactitude de cette table; c'est que la densité des gaz qui, dans le cas de leur diffusion réciproque, est, d'après la loi de M. Graham, un élément de première importance, n'en a qu'une très légère ou même tout à fait nulle dans le cas où les gaz se précipitent dans le vide.

D'après M. Graham, les quatre gaz dont les densités sont les suivantes :

Azote..................	0,972
Air ordinaire............	1,000
Oxigène................	1,111
Acide carbonique.........	1,527

passent tous dans le vide avec la même vitesse! Une anomalie si singulière ne peut qu'inspirer de la méfiance à l'égard des principes qui ont servi de base aux opérations, ou sur l'exactitude des observations.

Ainsi, comptant sur la validité de la loi de la mécanique des gaz, nous allons examiner comment, en la combinant avec celle de M. Dalton, elle affectera les phénomènes qu'on observe dans des gaz placés sous la même pression, dont l'expansion réciproque se fait à travers un milieu poreux. Pour cela, nous considérerons deux gaz g et g' dont les densités seront représentées par d et d'; les vitesses avec lesquelles chacun d'eux se précipiterait dans le vide sous la même pression, par e et e'; les volumes de ces gaz qui entreraient dans le même temps, par v et v'; et les poids comparatifs, ou les masses de v et v', par m et m'. D'après la loi connue, on aura leur vitesse relative dans le vide par la proportion :

$$e : e' :: \sqrt{d'} : \sqrt{d} \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$
$$e^2 d = e'^2 d' \quad \ldots\ldots\ldots (2)$$

Maintenant il est clair que e et e' varient comme v et v', et comme le poids ou la masse est comme le produit de la densité de chacun par son volume, nous avons les équations :

$$vd = ed = m \quad \ldots\ldots\ldots (3)$$
$$v'd' = e'd' = m' \quad \ldots\ldots\ldots (4)$$



Combinant les équations (1) et (2) avec celles-ci, on obtient :

$$em = e'm'.$$

D'où la masse, multipliée par la vitesse de chaque courant à sa sortie, est la même pour les deux gaz, quelle que soit leur densité, ou, en d'autres termes, la force motrice de tout courant est la même à sa sortie. Cette loi est très remarquable par sa simplicité et son importance, et ne se rencontre, que je sache, dans aucun traité de mécanique gazeuse.

Au lieu de faire entrer les gaz dans le vide, supposons maintenant qu'on leur permette de s'épandre l'un dans l'autre par une étroite ouverture ou un système d'ouvertures tel que le représente un piston de plâtre ou toute autre substance poreuse. Bornés comme nous le sommes dans ce que nous savons sur la constitution moléculaire ultime des gaz, nous ne pouvons déterminer la manière dont les courans opposés agiront l'un sur l'autre, soit par percussion, soit par friction ou par tout autre mode d'action mécanique. Mais il est une chose que nous pouvons prédire en toute sûreté; c'est qu'il se présentera une obstruction partielle et qu'il en résultera un retard dans la vitesse de chacun des gaz; et puisque, par l'égalité de l'action et de la réaction, la quantité de mouvement perdue est la même de part et d'autre, les momens résultant des courans seront nécessairement égaux, et par conséquent, en faisant les conversions nécessaires dans les équations (1), (2), (3), (4), les vitesses résultantes seront inversement proportionnelles aux racines carrées des densités. On voit par là, si les don-

nées sont exactes, que les *vitesses initiales* d'expansion doivent être exactement dans la proportion que M. Graham a déterminée par l'expérience.

Il reste seulement à faire voir que, pendant l'accomplissement de l'expérience, il existe la même quantité de force motrice, et que, par conséquent, les volumes finalement échangés doivent être, ainsi que M. Graham l'a trouvé, proportionnels aux vitesses initiales. Dans ce but, nous rapporterons le cas qui a déjà été cité plus haut, celui où l'hydrogène se répand de l'instrument à expansion dans l'atmosphère. A une certaine époque de l'opération, après que l'expansion a commencé, appelons h la quantité d'hydrogène qui reste dans l'appareil, et a la quantité d'air remplaçant qui est entrée. Le mélange gazeux étant maintenu sous la pression atmosphérique, en faisant en sorte que le niveau de l'eau à l'extérieur de l'appareil soit le même que celui de l'intérieur, son volume sera représenté par $a + h$, et en prenant pour unité la pression atmosphérique, la tension de l'hydrogène dans la boule sera $\frac{h}{a+h}$, et celle de l'air dans la boule sera égale à $\frac{h}{a+h}$. La tension expansive ou l'élasticité de l'hydrogène est conséquemment proportionnelle à $\frac{h}{a+h}$, et la force d'impulsion de l'atmosphère, qui est égale à l'excès de sa pression extérieure sur la tension intérieure de l'air, est proportionnelle à $\frac{1-a}{a+h} = \frac{h}{a+h}$.

D'où il suit, puisque a et h sont indéterminés, qu'à

chaque époque intermédiaire entre le commencement et la fin du phénomène, la force impulsive de l'air sera égale à la force d'expulsion de l'hydrogène ; la quantité de mouvement perdue sera la même de part et d'autre ; les momens résultant des deux courans seront égaux ; et en raisonnant comme on a déjà fait, il s'ensuit que les volumes finalement échangés seront nécessairement inversement proportionnels aux racines carrées des densités. Ce décroissement progressif de l'élasticité de la tension expansive explique pareillement pourquoi la rapidité d'expansion est si grande au commencement de l'expérience et diminue graduellement à mesure qu'elle approche de sa fin.

En un mot, les observations de M. Graham s'appliquent à des gaz en mouvement ; la théorie de M. Dalton, à leurs relations lorsqu'ils sont dans un état d'équilibre. Les unes sont l'exposé statique, l'autre l'exposé dynamique de la même loi.

Il n'est pas aisé de trouver les raisons pour lesquelles les résultats de M. Graham sur les vitesses des gaz qui entrent dans le vide, diffèrent si notablement de ceux qu'indique la théorie. Malheureusement, dans le petit nombre de recherches expérimentales que l'on a faites jusqu'ici sur ce sujet, on n'a point fait assez attention à la différence qui existe entre un gaz soumis à une pression, qui se précipite dans une atmosphère d'un autre gaz, et ce gaz se précipitant dans cette atmosphère de son propre gré. C'est pour cette raison que les expériences de Leslie, citées dans les notes de son Traité sur la chaleur, et que celles de M. Faraday sur l'écoulement des gaz à travers les tubes capillaires (*Quarterly Jour-*

nal of Science, vol. III) présentent des résultats qui diffèrent entre eux de ceux de M. Graham et des déductions de la théorie. Je pense qu'il est probable que lorsque des gaz sont obligés de passer rapidement à travers un milieu poreux (comme c'est le cas lorsqu'ils entrent dans le vide, au lieu d'être retardés par l'opposition d'une atmosphère d'un autre gaz), les irrégularités anguleuses des canaux de communication peuvent présenter plus d'obstacle à ceux de ces gaz qui veulent se mouvoir avec vitesse, qu'à ceux dont le mouvement est moins rapide.

Lorsque, d'un autre côté, les gaz s'épandent mutuellement l'un dans l'autre et se retardent, c'est une question de temps qui se présente, et non de vitesse ; et l'inégalité supposée dans l'obstacle peut beaucoup diminuer, sinon disparaître entièrement.

Cette supposition a de plus l'avantage de concilier jusqu'à un certain point les expériences de M. Graham avec les déductions de la théorie. Mais il faut espérer que des recherches ultérieures jetteront plus de jour sur cette intéressante question.

Primrose, près Clitheroe, 12 avril 1834.

(Extrait du *London and Edinburg philosophical Magazin and journal.*)

Note sur la Présence de l'Arragonite dans l'eau des puits artésiens de Tours;

PAR FÉLIX DUJARDIN.

...... Conduit par l'aspect du résidu de l'évaporation de diverses eaux, à supposer que les matières dissoutes peuvent être considérées comme formant déjà de vraies combinaisons minérales, j'avais essayé vainement, par une évaporation très ménagée, de m'en assurer, lorsque j'imaginai d'enlever sur une plaque de verre et d'observer au microscope les pellicules pulvérulentes qui se forment à la surface du liquide dès les premiers instans de l'évaporation sur le bain de sable.

J'ai reconnu ainsi, que l'eau des puits artésiens de Tours, qui contient environ trois dix-millièmes de substances dissoutes, consistant presque entièrement en carbonate de chaux, dépose des pellicules de ce même carbonate cristallisé en prismes comme l'arragonite. Dans le même cas, l'eau des fontaines, qui toutes ont leur source entre la craie et le calcaire d'eau douce, dépose du carbonate de chaux rhomboédrique, et l'eau des puits qui contient du nitrate de potasse avec du carbonate de chaux, des chlorures et des sulfates, se couvre d'une pellicule irisée où l'on distingue un peu plus tard un mélange de carbonate de chaux rhomboédrique et de sulfate de chaux cristallisés. Quant à l'eau de la Loire, elle ne présente jamais ces pellicules.

Partant de là, j'ai cherché et j'ai trouvé en effet un

peu de carbonate de strontiane dans l'eau des puits artésiens de Tours.

Si l'on rapproche ce fait de cette autre circonstance fortuite qui amena en 1831, par le premier de ces puits, des coquilles d'eau douce ou terrestres, des graines et des débris d'insectes, et si l'on considère que l'eau coule entre le grès vert et la craie, qui ne contiennent pas d'arragonite, on sera conduit à des inductions fort curieuses sur l'origine de ces eaux, et l'on pourra fixer plus sûrement leur point de départ dans telle province où se rencontre l'arragonite.......

Sur la Composition du Vernis des Indiens de Pastò;

Par M. Boussingault.

J'avais souvent entendu parler, dans mes voyages, d'un certain vernis que les Pastusos appliquaient sur le bois, de manière à le rendre imperméable à l'eau. Plus d'une fois j'avais eu l'occasion de constater l'utilité de ces vases de bois vernis dans un pays où il est quelquefois impossible de remplacer un vase de verre ou de faïence. Aussi les ustensiles des ménages de la province de los Pastos se composent-ils le plus ordinairement de calebasses enduites de ce vernis, auquel on a donné une belle couleur rouge au moyen du roucou; quelquefois aussi, ces vases vernissés sont surchargés de dessins exécutés avec des feuilles d'or ou d'argent.

Lors de mon séjour à Pastò, après que j'eus terminé mes recherches sur le volcan qui domine cette ville (1), je m'empressai d'étudier l'industrie des Pastusos, et j'eus pour cela un excellent guide dans la personne de mon ami Fray Jose Urban, de l'ordre des Augustins et l'un des religieux les plus populaires à Pastò.

C'est un point remarquable que Pastò, considérée sous le rapport industriel : c'est la limite à laquelle la civilisation des Incas est parvenue vers le nord, de cette race incas que la tradition fait sortir du lac de Titicaca, et dont la mission était de civiliser les hordes sauvages en introduisant chez elles les arts métallurgiques et l'agriculture. Pastò était depuis peu sous sa domination, lorsque l'invasion européenne, qui suivit de près la découverte de l'Amérique, vint faire une terrible diversion. Depuis cette époque, il n'y a plus eu de progrès chez les Indiens. La civilisation de l'Europe les a laissés stationnaires là où elle ne les a pas détruits. Ce n'est donc pas sans un vif intérêt qu'on étudie chez les Indiens qui ont échappé en partie à l'influence européenne, les arts qu'ils possédaient avant la conquête, et souvent, comme c'est le cas dans les Andes de Quito, on est étonné de l'habileté dont ils font preuve dans l'exercice de certaines professions.

Je trouvai à Pastò un bon nombre d'ouvriers qui em-

(1) Le 20 janvier 1834, à sept heures du matin, la ville de Pastò a été entièrement détruite par un tremblement de terre. Un grand nombre d'habitans ont été ensevelis sous les ruines. La maison que j'habitais et que j'avais choisie pour jouir le plus souvent possible de la vue du volcan a été réduite en fragmens.

ploient le vernis. La manière de l'appliquer à la surface du bois est assez singulière. Ce n'est pas un vernis liquide; il est mou, très élastique, et quand il n'est pas encore coloré par le roucou, il serait difficile de le distinguer du gluten récemment préparé; comme le gluten, il s'étire en une membrane d'une minceur extrême. C'est une semblable membrane que l'ouvrier applique sur le corps à vernir. Le vernis adhère fortement; il conserve d'abord sa mollesse; on pourrait, immédiatement après qu'il est posé, l'enlever avec l'ongle; mais il durcit bien promptement sans jamais devenir cassant, sans jamais s'écailler. Une calebasse vernissée peut contenir de l'eau bouillante sans être détériorée; mais j'ai remarqué que le vernis ne résistait pas également bien à l'action de l'eau-de-vie ou de la lessive de cendres. Le vernis mou, élastique, tel en un mot qu'on l'observe entre les mains des ouvriers qui en font usage, est bien différent du vernis brut qui se trouve dans le commerce de Pastò. Les Pastusos se procurent le vernis brut par un commerce d'échange qu'ils entretiennent avec les Indiens non réduits de Macao. Macao est à 7 jours de marche à l'est de la ville de Pastò, dans les plaines qui portent leurs eaux à la rivière des Amazones. On ignore le nom de l'arbre qui le produit, on ignore même si le vernis est formé par exsudation, à la manière des gommes et des résines; c'est toutefois ce qui est le plus probable, à en juger par l'apparence de cette matière.

Le vernis de Pastò est solide, plus pesant que l'eau, sans aucune saveur, sans odeur. Sa tenacité est assez grande pour ne pas se laisser pulvériser; sa cassure est vitreuse. Il devient très faiblement électrique par le

frottement. Un peu au-dessus de la température de 100°, il devient élastique; comme le caoutchouc, il bondit lorsqu'on le laisse tomber sur un corps dur; en se refroidissant, il perd son élasticité. Il brûle avec une flamme fuligineuse, sans répandre toutefois autant de fumée que les résines. L'acide sulfurique le dissout sans l'altérer; la dissolution acide est précipitée par l'eau. L'essence de térébenthine ne le dissout pas, même à la température de son ébullition. Chauffé dans une huile grasse, il se ramollit, devient élastique, sans cependant se dissoudre. L'éther sulfurique lui enlève une petite quantité de résine verte; le vernis se gonfle considérablement dans l'éther, et présente alors les phénomènes offerts par le caoutchouc mis en digestion dans l'huile de naphte. L'alcool enlève également au vernis la matière résineuse verte qui le colore, mais il n'en dissout aucune trace. C'est en traitant à plusieurs reprises par l'alcool bouillant le vernis brut réduit en poudre au moyen de la râpe, qu'on parvient à l'obtenir pur. Il se présente, lorsqu'il est chaud et mouillé d'alcool, sous forme d'une gelée tremblante, d'un blanc sale. En se refroidissant, il devient assez dur pour être broyé. Sa couleur est d'un vert pâle, quand il est sec. C'est cette substance, privée par l'alcool de la presque totalité de la résine verte qui la colore, que je considère comme le vernis de Pastò à l'état de pureté. Ses propriétés sont les suivantes : il est insoluble dans l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine et les huiles grasses. Il se gonfle considérablement dans l'éther sans s'y dissoudre. Il est dur et cassant à la température ordinaire, et devient mou et élastique au dessus de 100° c. La potasse caustique le dissout et lui

fait subir une modification fort remarquable dont je parlerai tout à l'heure.

Le vernis de Pastò, analysé au moyen de l'oxide de cuivre, a fourni les résultats suivans :

	Matière.	Acide carbonique.	Eau.
I.	0,296	0,766	0,266
II.	0,353	0,914	0,309
III.	0,333	0,866	0,290
IV.	0,255	0,659	0,229

	I.	II.	III.	IV.
Carbone..........	0,716	0,718	0,719	0,715
Hydrogène........	0,097	0,095	0,097	0,100
Oxigène..........	0,187	0,187	0,184	0,185

Ces analyses conduisent à la formule $C^{10} H^{8} O$.

Carbone........	0,714
Hydrogène......	0,096
Oxigène........	0,190

En considérant, avec M. Dumas, l'hydrogène carboné $C^{10} H^{8}$, comme un radical qui se trouve oxidé à différens degrés dans le camphre, la colophane, l'acide sébacique et l'acide camphorique, le vernis de Pastò viendrait se placer entre la colophane et l'acide sébacique. On aurait la série suivante :

$C^{40} H^{32}$ = essence de térébenthine,
$C^{40} H^{32} O$ = camphre, colophane,
$C^{40} H^{32} O^{3}$ = certaines colophanes,
$C^{20} H^{16} O^{2}$ = vernis de Pastò,
$C^{20} H^{16} O^{3}$ = acide sébacique,
$C^{20} H^{16} O^{5}$ = acide camphorique.

J'ai dit que le vernis de Pastò était facilement dissous par la potasse caustique. A l'aide de la chaleur, la potasse peut dissoudre assez de vernis pour que la dissolution se prenne en une masse savonneuse par le refroidissement. Cette espèce de savon se dissout dans l'eau, et l'acide acétique précipite de leur dissolution le vernis dans un état tout à fait semblable à celui qui est employé par les Indiens de Pastò. Il a un aspect soyeux et s'étend en membranes à la manière du gluten. Sous cet état, il contient de l'eau et un peu d'acide acétique. Exposé à l'air, il brunit en se desséchant, et perd avec l'eau sa propriété élastique. A 130°, il fond et abandonne entièrement l'eau et l'acide acétique qu'il peut contenir. Refroidi, il est brun, extrêmement tenace, et il se dissout en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine. Il peut former un vernis à l'alcool qui recevrait sans aucun doute de nombreuses applications, si le vernis de Pastò était répandu dans le commerce.

Ainsi modifié, le vernis paraît cependant conserver la même composition. Deux analyses ont donné :

	Matière.	Acide carbonique.	Eau.
I.	0,239	0,618	0,223
II.	0,314	0,805	0,291

	I.	II.
Carbone......	0,714	0,710
Hydrogène....	0,104	0,102
Oxigène......	0,182	0,188

Lettre de M. G. Moll à MM. les Rédacteurs des Annales de Chimie et de Physique.

Messieurs,

Dans un des numéros des *Annales de Physique et de Chimie* (juillet 1832) vous empruntez à la *Correspondance mathématique et physique de Bruxelles* un article dans lequel M. Quetelet rend compte de quelques unes de mes expériences sur la force magnétique qu'acquièrent les barreaux de fer doux sous l'influence des courans électriques.

J'ai depuis beaucoup étendu ces expériences, et quoiqu'on ait beaucoup mieux fait aux Etats-Unis, je ne sache pas qu'en Europe on ait réussi à suspendre, comme je l'ai fait, à un barreau de fer doux un poids de 300 ₶, ou 150 kilogrammes (1).

M. Quetelet exprime le regret que je n'aie point essayé de combien on pourrait réduire les dimensions de l'élément voltaïque. J'ai publié en 1831 quelques expériences à ce sujet, et qui peut-être offriront quelque intérêt.

Je pliai en fer à cheval un cylindre de fer doux de $0^{m},42$ de longueur et de 26 millim. d'épaisseur. Vingt-cinq mètres de fil de cuivre du diamètre de $1^{mm},65$ furent roulés autour de ce fer, le tout pesant environ 2,5 kilogrammes.

Pour élément voltaïque, je pris un baquet de cuivre rouge dans lequel plongeait une lame de zinc de

---

(1) Les appareils de ce genre que possèdent les principaux cabinets de physique à Paris soutiennent des poids de plus de 400 kilogrammes.

69 millimètres carrés de superficie. Ce barreau soutint 3 $\frac{1}{4}$ kilogrammes.

Encouragé par ce succès, je pris un barreau de fer doux de $0^{m},610$ de long, de 51 millimètres d'épaisseur, pesant environ 14 kilogr. Ce cylindre étant plié en fer à cheval, fut entouré de deux spirales en fil de fer de $4^{mm},85$ de diamètre. En employant l'élément voltaïque précédent, le barreau soutint 4,37 kilogr.

Je voulus essayer alors de l'action d'un élément voltaïque beaucoup plus petit, sur un barreau d'une grande dimension.

Je me servis donc d'un fer à cheval de fer doux dont la flèche pouvait avoir $0^{m},56$ de hauteur, et autour duquel étaient roulés 165 tours d'une hélice en spirale de $4^{mm},85$ de diamètre. Le tout du poids d'environ 51 kil. L'élément voltaïque était un baquet de cuivre rouge, contenant environ le poids de 4 grammes de fluide conducteur, et dans lequel plongeait une lame de zinc de $25^{mm},4$ sur $21^{mm},4$, par conséquent de 543 millim. carrés de surface. Avec ce petit appareil, le barreau portait 3 $\frac{1}{2}$ kilogr.

En employant le baquet un peu plus grand, dont j'ai parlé plus haut, ce barreau portait 5 $\frac{1}{2}$ kilogr.

Pour faire réussir ces expériences, il faut absolument qu'on ait le plus grand soin d'établir très parfaitement les communications des spirales avec l'appareil galvanique. Pour cela, il ne suffit pas de plonger les bouts des hélices et des fils conducteurs dans des coupes contenant du mercure. Il est nécessaire de souder ces fils conducteurs au zinc et au cuivre de l'appareil galvanique ainsi qu'aux bouts des spirales qui tournent autour du barreau. Lorsqu'on néglige ces précautions, les effets sont nuls ou peu satisfaisans.

Utrecht, 24 janvier 1833.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. *Juin* 1834.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	764,18	+18,9	40	763,88	+21,4	40	762,95	+22,8	40	762,79	+18,0	45	+22,8	+12,0	Beau ciel.	E.
2	762,08	+21,2	40	761,38	+24,0	40	760,29	+24,8	43	759,55	+20,2	50	+24,8	+19,0	Légers nuages.	E.
3	758,51	+25,0	45	757,58	+29,4	50	756,63	+29,6	50	756,84	+21,0	56	+29,6	+17,6	Nuages clairs.	S.
4	757,38	+20,0	65	756,23	+21,8	60	753,71	+22,5	60	751,72	+18,6	99	+22,5	+15,0	Très-nuageux.	O. S. O.
5	753,17	+15,4	78	755,00	+18,8	50	752,89	+19,8	52	754,97	+13,2	81	+19,8	+13,2	Très-nuageux.	O.
6	756,09	+14,8	80	755,98	+17,2	64	755,66	+18,6	53	756,13	+15,8	73	+18,0	+11,2	Très-nuageux.	N.
7	755,51	+14,6	78	754,73	+19,4	60	753,91	+19,6	63	753,03	+18,4	75	+19,6	+12,3	Très nuageux.	N. E.
8	751,11	+16,8	75	751,21	+18,4	60	750,89	+16,3	75	750,02	+15,0	98	+18,4	+15,0	Couvert.	N.
9	750,88	+16,3	95	751,10	+18,0	74	750,68	+19,2	60	750,67	+15,2	90	+19,2	+14,2	Couvert, pluie fine.	N. O.
10	751,55	+17,0	50	750,95	+20,2	51	750,08	+21,8	50	750,10	+16,0	78	+21,8	+12,8	Très-nuageux.	S. O
11	751,69	+17,1	60	751,75	+18,6	55	751,25	+19,6	48	752,70	+10,8	98	+19,6	+10,8	Très-nuageux.	S. O.
12	755,00	+15,4	54	754,47	+19,0	51	753,79	+18,4	44	751,59	+12,2	96	+18,4	+12,2	Très-nuageux.	S. O.
13	753,73	+17,6	52	755,00	+19,8	48	755,14	+21,2	60	756,56	+15,0	78	+21,2	+17,2	Couvert.	O.
14	757,65	+20,8	45	756,70	+24,4	58	755,46	+26,4	54	753,49	+20,2	75	+26,4	+18,2	Nuageux.	S.
15	755,52	+20,2	80	755,30	+23,6	55	754,15	+26,4	50	753,18	+22,2	84	+26,4	+12,2	Nuageux.	O.
16	751,79	+19,2	65	751,34	+15,6	90	751,34	+18,2	54	753,20	+13,6	52	+19,2	+13,6	Pluie.	S. O. fort.
17	755,31	+16,2	50	755,69	+16,4	51	755,86	+17,2	51	757,60	+14,2	52	+17,2	+14,2	Très-nuageux.	O. fort.
18	760,80	+17,0	50	760,98	+18,7	50	760,65	+20,4	55	761,15	+17,2	50	+20,4	+12,0	Couvert.	S. O.
19	762,18	+22,6	48	761,81	+24,4	49	760,47	+25,6	49	760,05	+20,0	50	+25,6	+16,4	Très nuageux.	S. O.
20	759,45	+25,6	40	758,33	+27,6	50	757,11	+29,0	50	756,37	+24,1	50	+29,0	+23,0	Nuages.	S. E.
21	754,74	+27,8	45	753,55	+32,0	45	752,13	+32,2	40	750,98	+24,6	50	+32,2	+24,6	Beau ciel.	S. E.
22	754,80	+20,8	46	756,15	+17,3	91	756,28	+16,4	90	759,78	+15,4	85	+22,1	+15,4	Pluie.	N. O.
23	763,10	+16,8	46	762,75	+19,8	43	762,38	+20,8	40	763,89	+17,7	65	+20,8	+14,6	Nuageux.	O. N. O.
24	765,72	+18,6	46	765,06	+21,2	42	764,81	+23,2	40	765,13	+18,8	60	+23,2	+13,8	Nuageux.	O.
25	765,56	+24,0	48	764,91	+26,0	40	763,98	+26,6	35	764,30	+21,2	55	+26,6	+12,2	Nuageux.	S. S. E.
26	763,04	+21,5	40	762,10	+24,8	45	760,87	+24,6	58	760,27	+19,8	68	+24,8	+19,2	Nuageux.	N
27	757,53	+15,4	94	758,40	+17,7	80	758,37	+15,1	90	760,49	+16,0	80	+17,7	+14,3	Pluie.	N. O.
28	762,01	+15,6	50	761,56	+17,0	45	760,53	+20,2	40	760,41	+15,4	56	+20,2	+14,7	Eclaircies,	N. O.
29	759,95	+20,0	50	759,71	+22,5	40	759,51	+22,4	40	760,55	+17,0	55	+22,5	+12,8	Très nuageux.	S. E.
30	761,51	+19,0	50	761,23	+21,9	50	760,57	+22,8	46	761,55	+17,4	52	+21,8	+13,6	Nuageux.	N. E.
1	756,05	+18,0	65	755,60	+20,9	55	754,77	+21,4	55	754,58	+17,2	73	+21,7	+14,2	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	756,31	+19,2	54	756,14	+20,7	56	755,52	+22,2	52	755,82	+17,3	69	+22,3	+15,0	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 4,875
3	760,80	+20,0	52	760,44	+22,0	52	769,94	+22,4	52	760,74	+18,3	63	+23,3	+15,5	Moyennes du 21 au 30.	Terrasse, 4,655
	757,72	+19,0	57	757,39	+21,2	54	756,74	+22,0	53	757,05	+17,6	69	+22,4	+14,9	Moyennes du mois, + 19,95.	

Mémoire sur deux Produits naturels de la Végétation considérés comme des Gommes;

PAR M. GUÉRIN VARRY.

Lu à l'Académie des Sciences le 30 juillet 1833.

Dans un Mémoire sur les gommes qui exsudent des arbres, j'ai fait voir qu'elles sont susceptibles d'être ramenées à trois espèces distinctes, savoir : l'*arabine*, la *cérasine* et la *bassorine*.

J'ai démontré que la cérasine, distincte de l'arabine, sous le rapport de son insolubilité dans l'eau froide, se convertissait en cette dernière gomme par son contact prolongé avec ce liquide bouillant, et qu'on pouvait regarder ces deux substances comme *isomères*, parce que l'analyse n'y fait apercevoir aucune différence de composition élémentaire.

Il me restait, pour compléter ce travail, à étudier plusieurs autres matières auxquelles on donne le nom de *gommes*. Depuis long-temps j'aurais présenté ces recherches à l'Académie, si des expériences publiées récemment sur l'amidon, et opposées aux miennes, ne m'eussent contraint à vérifier de nouveau ces résultats que j'avais obtenus avant ces publications.

Je diviserai ce travail en deux parties : la première comprendra l'examen de la *partie soluble de l'amidon*, dont M. Raspail a parlé sous le nom de *gomme*; la seconde, celui de *la partie soluble du lichen d'Islande*,

qui a été regardée, par plusieurs chimistes, comme une *gomme*, et par M. Berzélius comme une *espèce d'amidon*.

Un prochain Mémoire sera consacré à l'étude de plusieurs produits artificiels, qu'on a considérés comme diverses sortes de *gommes*.

PREMIÈRE PARTIE.

Art. 1er. *De la partie soluble de l'amidon.*

Introduction. Depuis quelque temps, l'amidon a été l'objet d'un si grand nombre de recherches, qu'avant d'exposer mes expériences, j'ai pensé qu'il ne serait pas inutile de faire succinctement l'histoire des principaux travaux entrepris sur cette substance, et d'indiquer les époques auxquelles ils ont été publiés, afin que l'Académie pût apprécier ce qui appartient à chacun.

L'amidon fut regardé pendant long-temps comme un principe immédiat de certaines matières végétales; mais, depuis les travaux de M. Raspail, insérés dans les *Annales des Sciences naturelles* en décembre 1825, nous savons que la fécule de pommes de terre renferme deux parties, l'une soluble et l'autre insoluble. Ce naturaliste considère celle-ci comme l'enveloppe de la première, qui offre, d'après lui, tous les caractères de la gomme arabique.

M. Caventou (*Annales de Physique et de Chimie*, tome 31, année 1826), contradictoirement à l'opinion de M. Raspail, est persuadé que l'amidon est un principe immédiat pur et homogène.

M. Guibourt (*Annales de Physique et de Chimie*, tome 40, année 1829), pense que les deux parties de cette substance diffèrent plus par leur forme que par leur nature chimique, et, sous ce rapport, il les regarde comme constituant un seul principe immédiat des végétaux.

Au reste, ces deux derniers chimistes n'ont tenté, à ce que je sache, aucune expérience pour savoir si les diverses parties de l'amidon sont composées des mêmes élémens unis dans les mêmes proportions.

En 1829, M. Chevreul, d'après le travail de M. Raspail, cessa de considérer l'amidon comme une espèce de principe immédiat exactement définie; mais il ne put admettre, avec lui, que la partie soluble de l'amidon fût de la gomme, puisqu'elle est dépourvue de la propriété de produire de l'acide mucique. Conséquemment à cette manière de voir, M. Chevreul, après avoir exposé, dans sa 28e leçon sténographiée de chimie appliquée à la teinture, les propriétés de l'amidon, désigna la partie soluble sous le nom d'*amidine*, et la partie insoluble sous celui d'*amidin*.

M. Berzélius, dans le 5e volume de sa chimie, publié en 1831, admet trois espèces d'amidon, savoir : l'*amidon ordinaire*, l'*inuline* et l'*amidon de lichen*.

MM. Biot et Persoz (*Nouvelles Annales du Muséum*, tom. 2, 1833), tout en admettant avec M. Raspail que l'amidon est formé de deux corps, considèrent la partie soluble comme une matière pure, distincte de l'arabine, à laquelle ils donnent le nom de *dextrine*, par la raison qu'un rayon de lumière polarisé est dévié vers la droite

par des plaques solides et limpides de cette substance, et par sa solution aqueuse.

Dans une lettre adressée à l'Institut le 1er avril 1833, j'annonçai avoir obtenu avec l'amidon plusieurs résultats, parmi lesquels je ne citerai que les suivans :

1° L'*amidin tégumentaire* a la même composition élémentaire que *le ligneux*; mais ce qui s'oppose à ce qu'on les confonde aujourd'hui l'un avec l'autre, c'est que le premier bleuit par l'iode, tandis que le second est dépourvu de cette propriété. Comme jusqu'ici je n'ai pu dépouiller l'amidin de cette propriété sans le dénaturer évidemment, je suis obligé de le considérer comme *isomère* du ligneux.

2° L'eau de lavage de l'amidon se résoud par l'évaporation dans l'air et même dans le vide sec, en deux matières, l'une soluble dans l'eau froide, et dont je décris les propriétés ; l'autre insoluble dans ce liquide froid ou bouillant, identique à l'amidin tégumentaire.

MM. Payen et Persoz, dans une lettre adressée à l'Académie le 8 avril, c'est-à-dire huit jours après la mienne, ont annoncé que la diastase jouissait de la propriété de faire éclater les globules de la fécule et de mettre en liberté la dextrine, qu'on obtient par une opération ménagée convenablement. Il n'est nullement question dans cet écrit que la substance soluble extraite par ce procédé contienne d'autres corps que la dextrine.

Quelque temps après l'envoi de cette lettre, MM. Payen et Persoz adressèrent un Mémoire que je désirais consulter. M'étant présenté au secrétariat de l'Institut, j'y trouvai un *premier Mémoire sur la diastase*, dans lequel ces messieurs ne parlent pas de re-

cherches sur la partie soluble de l'amidon ; en outre, je consultai trois notes *sans dates*, envoyées les unes après les autres pour être annexées à leur Mémoire. Dans la première de ces notes, MM. Payen et Persoz annoncent que la fécule contient une huile essentielle ; dans la seconde, que la substance intérieure de la fécule, extraite par la diastase, renferme :

1° De la dextrine, 2° du sucre, 3° une substance analogue à l'inuline.

Enfin, dans la troisième note, ces chimistes examinent ces trois dernières substances.

L'envoi de ces notes prouve évidemment que MM. Payen et Persoz n'avaient consigné dans leur Mémoire aucune expérience sur la partie soluble de l'amidon, tendant à y rechercher le sucre et la partie insoluble, qui font l'objet spécial de la troisième note; ce n'est donc que depuis les résultats que j'ai annoncés dans ma lettre à l'Académie, qu'ils se sont occupés de ces recherches.

Après avoir exposé les principaux travaux qui ont été publiés dans ces derniers temps sur l'amidon, j'arrive à mon sujet.

Dans mon Mémoire sur les gommes, j'ai fait remarquer que, tant qu'on ne s'attacherait qu'à des propriétés peu importantes, il serait impossible de distinguer les matières organiques les unes des autres, et par suite de les classer. Il me semble, si je ne m'abuse, qu'il est indispensable, dans l'état actuel de la chimie, pour connaître une substance organique, non seulement d'en faire l'analyse élémentaire, mais encore de rechercher si elle se transforme constamment dans les mêmes cir-

constances en des produits identiques, lorsqu'on la traite par divers agens.

C'est d'après ces vues qu'a été exécuté le travail que j'ai l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie.

J'ai suivi dans mes recherches la marche qui a été parfaitement tracée par M. Chevreul dans ses leçons de chimie dont j'ai déjà parlé.

Je nommerai *amidine* la partie soluble à froid de l'amidon ; *amidin tégumentaire* la partie insoluble dans l'eau froide ou bouillante ; et *amidin soluble*, pour éviter toute confusion, la partie qui est tenue en dissolution par l'amidine, partie qui est identique à l'amidin tégumentaire.

L'amidon sur lequel j'ai fait mes expériences a été préparé par le procédé ordinaire en employant de l'eau distillée : il a été trouvé composé comme il suit :

Composition immédiate.		*Composition élémentaire.*			
			Poids.	Atom.	Calculé.
Amidin tégumentaire . .	2,96	Oxigène . .	50,10	5	49,97
Partie soluble dans l'eau	97,04	Carbone . .	43,64	6	43,91
		Hydrogène.	6,26	10	6,12
	100,00		100,00		100,00

Cette composition élémentaire est la même que celle de l'arabine. Mais il est bon de faire observer que, puisque l'eau sépare de l'amidon deux substances qui le constituent, il n'y a aucune conséquence à tirer de cette composition relativement à l'*isomérie* de celui-ci et de l'arabine.

Cependant ce résultat est important, si l'on considère l'analogie qui existe entre ces deux substances.

Cinq cents grammes de fécule de pommes de terre ont cédé à trois litres d'alcool bouillant marquant 95° à l'alcoomètre de M. Gay-Lussac, de la chlorophyle et une matière d'apparence cireuse.

Cent parties d'amidon, traitées par huit cents parties d'acide nitrique d'une densité de 1,34 à 10^c, ont donné 21,10 parties d'acide oxalique anhydre, ou 36,81 d'acide oxalique renfermant trois atomes d'eau.

M. Robiquet, d'après un mode de préparation qui lui est propre, a obtenu une quantité de ce dernier acide un peu plus grande que la moitié du poids de la fécule employée.

Cent parties d'amidon traitées par 250 parties d'acide sulfurique à 66°, en suivant un procédé qui sera décrit plus loin, ont fourni 91,52 parties de sucre anhydre, ou bien 115,70 parties de sucre hydraté.

ART. 2. — *Préparation de l'amidine.*

Avant d'entreprendre cette préparation, il était indispensable de connaître l'influence que l'air et l'eau peuvent exercer sur les matières qui constituent l'amidon; la diversité des opinions émises sur cette substance m'a obligé de répéter beaucoup d'expériences qui avaient été faites par plusieurs personnes, et d'en entreprendre de nouvelles.

Première expérience. Un flacon, bouché à l'émeri, de la capacité d'un litre, ayant été rempli d'eau privée d'air par l'ébullition, on y a introduit 30 grammes d'amidon, et on a fermé le flaçon. Pendant quatorze mois qu'il est resté fermé, l'amidon n'a pas changé d'aspect.

Ayant ouvert le flacon au bout de ce temps, il ne s'est pas dégagé la plus légère odeur. Cette matière était parfaitement conservée, et l'eau n'en avait pas dissout la plus petite quantité. Ce dont je me suis convaincu en évaporant presque à siccité le liquide filtré, et en y versant une solution aqueuse d'iode, qui n'a développé aucune couleur. La température du lieu où se faisait l'expérience ne s'est point élevée au-delà de 16°. Pour m'assurer que cette fécule n'avait subi aucune altération, je l'ai analysée, et j'ai trouvé sa composition élémentaire identique à ce qu'elle était avant de la mettre dans l'eau.

Deuxième expérience. Trente grammes d'amidon ont été mis dans un flacon bouché à l'émeri, de trois litres, avec de l'eau en quantité telle que le volume total du mélange occupait un demi-litre, en sorte qu'il restait deux litres et demi d'air. On a abandonné ce flacon fermé pendant le même temps et dans les mêmes circonstances que celui de l'expérience précédente. En l'ouvrant, on a senti une faible odeur, la liqueur rougissait sensiblement le papier de tournesol, et avait une saveur aigre et désagréable. La couche supérieure de la fécule était un peu altérée, tandis que la couche inférieure était intacte. Les globules de la première couche, examinés au microscope, comparativement à des globules qui n'avaient pas séjourné dans l'eau, m'ont offert une dilatation dans leur enveloppe. Ayant fait cette expérience dans une capsule exposée à l'air libre, j'ai obtenu un résultat semblable au précédent, seulement il y avait plus de fécule altérée que dans le flacon.

Cette expérience ne s'accorde pas avec celle de

M. Raspail, qui, après avoir laissé pendant un an de l'amidon dans l'eau pure au contact de l'air, a trouvé qu'il ne s'était pas altéré.

Le résultat que j'ai obtenu est confirmé par les renseignemens que j'ai recueillis auprès d'un fabricant qui m'a assuré que, lorsqu'il laissait de la fécule non écrasée et lavée pour la dernière fois dans l'eau pendant quelque temps, elle y subissait une décomposition bien marquée. Celle-ci provient de la partie soluble de l'amidon; car nous allons prouver que l'amidin tégumentaire, placé dans l'eau, à l'air libre, ne s'y altère pas après un temps très long, tandis que la partie soluble de l'amidon y subit une altération très prononcée.

Troisième expérience. Dix grammes d'amidon, bouillis pendant une heure avec huit cents grammes d'eau, ont été abandonnés à l'air dans un vase de verre à *précipités*. Au bout de vingt-quatre heures, il y avait au fond du vase une couche tremblotante au-dessus de laquelle surnageait une liqueur très claire. Après cinq jours, celle-ci est devenue louche, sans qu'on y aperçût le moindre mouvement de bas en haut qui indiquât la fermentation; deux jours plus tard elle était laiteuse; enfin, après quinze jours, elle est devenue trouble et tenait en suspension des flocons blancs, mais elle ne manifestait ni acidité, ni alcalinité aux papiers réactifs. Après huit mois d'exposition à l'air libre, il s'était formé à la surface de la liqueur une substance couenneuse d'un brun jaunâtre, qui, lavée à grande eau, était neutre. La liqueur d'où on avait retiré cette substance fut filtrée; elle répandait une odeur ayant quelque analogie avec celle du fromage qui entre en putréfaction; elle était

acide ; l'iode la colorait en rose ; elle précipitait en flocons blancs par le sous-acétate de plomb et par l'alcool. Cette liqueur, évaporée jusqu'à siccité, a laissé un résidu qui avait l'apparence d'une couche de gomme légèrement jaunâtre, et qui, traité par l'eau, s'y est dissout en entier. J'avais trop peu de cette matière pour que je pusse rechercher la présence du sucre et de la gomme que M. T. de Saussure y a trouvés.

Quatrième expérience. Elle a été faite en même temps que la précédente, dont elle ne diffère qu'en ce que j'ai ajouté 2 grammes d'alcool dans le liquide, qui n'est devenu laiteux qu'au bout de quinze jours. Du reste, après huit mois d'exposition à l'air libre, cette expérience a offert les mêmes résultats que la troisième.

Cinquième expérience. D'après M. Guibourt, l'amidon est complètement soluble dans un excès d'eau bouillante, tandis que, suivant beaucoup d'autres chimistes, il ne peut jamais s'y dissoudre entièrement. Pour savoir laquelle de ces deux opinions était la véritable, j'ai opéré comme il suit :

Un gramme d'amidon a été tenu en ébullition pendant cent heures dans deux litres d'eau, en ayant soin de renouveler celle qui se vaporisait ; au bout de ce temps, il s'était déposé des flocons blancs au fond du vase où l'on opérait.

Cette expérience, répétée une seconde fois, a conduit au même résultat.

Ces trois dernières expériences viennent confirmer celles de M. Raspail.

Sixième expérience. Lorsqu'on lave à froid l'amidon écrasé, ou lorsqu'on traite par l'eau bouillante l'amidon

non écrasé, et qu'on jette sur un filtre la dissolution refroidie, on obtient un liquide parfaitement transparent, qui, examiné au microscope, ne présente pas le moindre tégument, et qui, tenu en ébullition pendant soixante-douze heures, ne perd pas la propriété de bleuir par l'iode.

Vingt grammes de cette dissolution ayant été évaporés à une température qui n'a pas dépassé 50°, ont donné d'abord des pellicules qui flottaient dans la liqueur; en poussant l'évaporation presque jusqu'à siccité, on a obtenu une substance ayant l'apparence de couennes gélatineuses; desséchée dans le vide sec, cette substance a laissé un résidu pesant $0^g,141$, qui est jaunâtre et neutre aux réactifs colorés, si toutefois l'évaporation dans l'air n'a pas duré trop long-temps; car, dans le cas contraire, il peut être acide.

Les $0^g,141$ ayant été repris par la même quantité d'eau froide qui les avait primitivement dissous, ont laissé une partie floconneuse qui, ayant été traitée à quatre reprises différentes, par trois fois autant d'eau qu'on en avait employée d'abord, ne s'y est dissoute qu'en partie. Après chaque traitement, les parties soluble et insoluble ont toujours bleui par l'iode.

Ce résultat s'accorde avec celui de M. Guibourt, tandis qu'il est opposé à ceux de MM. Raspail et Caventou, qui ont trouvé que la partie de la fécule, soluble à froid, ne perdait pas sa solubilité en la faisant évaporer à un feu modéré.

Pensant que la dissolution d'amidon pouvait être altérée au contact de l'air, j'en ai fait évaporer 20 grammes dans le vide sec, sous le récipient de la machine pneu-

matique, après y avoir placé une dissolution transparente de sous-acétate de plomb. J'ai obtenu un résidu pesant $0^{g},140$, qui jouissait de toutes les propriétés de celui que m'avait donné l'évaporation à l'air; il ne s'est pas formé la plus petite quantité de carbonate de plomb.

Il était important d'examiner ce que devenait une dissolution d'amidon abandonnée à la température ordinaire, à l'abri du contact de l'air.

Septième expérience. A cet effet, on a rempli exactement un flacon de cette dissolution, et on l'a bouché après en avoir expulsé l'air; la liqueur, qui d'abord était très transparente, est devenue louche au bout de soixante heures, à la température de 20°; plus tard, elle a laissé déposer des flocons incolores, et a repris sa transparence. Après huit mois, pendant lesquels je n'ai pas observé le moindre signe de fermentation, la liqueur contenait peu de matière soluble bleuissant par l'iode. Ces flocons, traités par 400 fois leur poids d'eau bouillante, lui ont cédé une matière bleuissant par l'iode, mais ils ont laissé un résidu complètement insoluble dans un excès de ce liquide bouillant.

Huitième expérience. Une dissolution d'amidon exposée à l'air n'a présenté aucun caractère de fermentation; elle bleuit par l'iode sans donner le moindre *coagulum bleu* dans les premières vingt-quatre heures; mais, après soixante heures, la dissolution d'iode y donne des *flocons* bleus et une liqueur de même couleur. Cette couleur disparaît au bout d'un temps plus ou moins long, qui dépend de la quantité de matière sur laquelle on agit. Si, après la disparition de la couleur bleue, on verse une solution d'iode, les mêmes phé-

nomènes se reproduisent : cependant, au bout de quinze jours, la couleur tirait sur le pourpre, et, après quarante-cinq jours, ce liquide ne donnait plus la moindre couleur avec l'iode, alors il était légèrement acide.

Cette dernière expérience vient confirmer une partie de celles de M. Raspail, à l'exception de l'acidité, qu'il n'a pas trouvée, même après avoir exposé la dissolution d'amidon pendant six mois à l'air. Quant aux *coagulum bleus*, que ce naturaliste a vus se former dans les premiers jours, ils ne prennent naissance qu'après au moins vingt-quatre heures d'exposition à l'air. Ces *coagulum* ne sont que les flocons blancs qui, se précipitant après ce laps de temps, deviennent bleus par leur contact avec l'iode.

Après avoir apprécié l'influence de l'eau pure, froide ou bouillante, sur l'amidon, sans le contact ou avec le contact de l'air, je vais passer à la description du procédé au moyen duquel j'ai obtenu l'amidine.

On tient en ébullition pendant un quart-d'heure une partie de fécule de pommes de terre dans 100 parties d'eau, on verse la liqueur dans un vase à *précipités*; on attend que la plus grande partie des tégumens se soit déposée; on décante la liqueur; on la filtre, et on fait évaporer le liquide filtré à l'aide d'une légère ébullition presque jusqu'en consistance sirupeuse. Le résidu est jeté sur une toile que l'on tord; celle-ci retient l'amidin et laisse passer une liqueur qu'on évapore à une température moindre que 100°; il se dépose encore de l'amidin; on filtre de nouveau et on évapore. On répète quatre fois ce dernier traitement, après quoi on obtient un liquide qui, évaporé à siccité, laisse un résidu se

dissolvant complètement dans l'eau froide; cette nouvelle dissolution est décolorée par du charbon animal, purifiée et précipitée par l'alcool; le précipité est mis sur un filtre qu'on lave avec de l'alcool à 86°, ensuite on le dissout à chaud dans le moins d'eau possible, et l'on soumet la liqueur à la température du bain-marie.

Je me suis assuré que l'amidine, préparée par ce procédé, est identique à celle qu'on se procure en faisant évaporer la partie soluble de l'amidon dans le vide sec.

Composition et propriétés de l'amidine.

Composition immédiate.		*Composition élémentaire.*	Poids.	Atomes.	Calculé.
Eau......	3,00	Oxigène....	53,15	5	52,59
Cendres..	0,20	Carbone....	39,72	5	40,19
Amidine .	96,80	Hydrogène..	7,13	11	7,22
	100,00		100,00		100,00

Propriétés de l'amidine. L'amidine, parfaitement desséchée, est à peine jaunâtre; elle est blanche à l'état d'hydrate; elle n'a ni odeur, ni saveur. En plaques minces elle est transparente; elle se réduit facilement en poudre.

M. Biot, ayant eu la complaisance d'examiner l'action d'une solution aqueuse d'amidine sur les rayons lumineux polarisés, a trouvé qu'elle produit vers la droite une déviation à peu près trois fois aussi grande que celle du sucre de canne; déviation qui est sensiblement la même que celle de la dextrine. Chauffée au contact de l'air, ou dans le vide barométrique, elle fond, se boursouffle sans se volatiliser.

L'eau froide la dissout complètement en devenant

très mucilagineuse ; elle est plus soluble dans l'eau bouillante.

Elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther sulfurique.

L'amidine adhère tellement aux vases dans lesquels on évapore une solution aqueuse de cette substance, qu'il m'est arrivé plusieurs fois d'enlever l'émail des capsules de porcelaine, quoique je prisse les plus grandes précautions. Dissoute dans l'eau, elle devient acide au bout de quelques jours, et se trouble à peine.

Les acides nitrique, hydrochlorique donnent à froid avec l'amidine des solutions qui bleuissent fortement par l'iode (1). L'acide sulfurique la dissout moins bien. Elle est soluble dans la potasse ; la dissolution neutralisée par un acide, se colore en un beau bleu (2) par l'iode, qui décèle la présence de l'amidine dans de l'eau qui n'en contient que très peu.

Traitée par l'acide nitrique, elle donne d'abord de l'acide oxalhydrique, puis de l'acide oxalique.

100 parties d'amidine et 250 parties d'acide sulfurique à 66° ont fourni 95,80 parties de sucre anhydre.

Cette substance diffère beaucoup de la dextrine de MM. Biot et Persoz ; car, d'après leur Mémoire, ils assignent à celle-ci comme caractère chimique essentiel, la propriété de fermenter lorsqu'on la met en contact avec la levure de bière ; ce que ne fait pas l'amidine.

Avant l'envoi à l'Académie de ma lettre en date du 1er avril dernier, j'avais, d'après le procédé de MM. Biot et Persoz, préparé de la dextrine qui, mise avec la le-

---

(1) Cette couleur bleue est semblable à celle de la pensée.

(2) Couleur pensée,

vure de bière, a fermenté comme ils l'indiquent. Soupçonnant qu'elle devait cette propriété à la présence du sucre, je la traitai par l'alcool, j'en retirai une matière ayant une saveur sucrée qui fermentait abondamment avec la levure de bière. Le résidu insoluble dans l'alcool n'a pas éprouvé la moindre fermentation avec ce ferment; il bleuissait très bien par l'iode, tandis que, d'après MM. Biot et Persoz, la dextrine ne prend avec ce réactif qu'une couleur rouge vineux.

La dextrine est loin d'être une matière pure; car, privée de sucre par l'alcool et mise dans l'eau froide, elle se partage en deux parties, l'une soluble et l'autre insoluble. Enfin MM. Biot et Persoz disent que la dextrine, préparée par les acides ou la potasse, est la même que la substance qu'on obtient en traitant la fécule par l'eau chaude, c'est ce que je n'ai pas trouvé; car, en faisant crever des globules de fécule dans l'eau chaude, on obtient une dissolution qui, étant filtrée, devient transparente, et dans laquelle on n'aperçoit pas le moindre tégument. Cette dissolution, évaporée à l'étuve ou dans le vide sec, laisse un résidu renfermant une partie soluble dans l'eau froide et une partie insoluble même dans ce liquide en excès bouillant.

Si ce que je viens de rapporter ne suffisait pas pour prouver que la dextrine est une substance impure, j'invoquerais le témoignage de MM. Payen et Persoz qui, dans leur dernier Mémoire, ont annoncé que la partie soluble préparée en faisant crever les globules de fécule par la diastase, renferme trois matières distinctes :

1° De la dextrine, 2° du sucre, 3° une substance analogue à l'inuline.

Art. 4. *Amidin tégumentaire.*

Composition immédiate.		*Composition élémentaire.*	Poids.	Atomes.	Calculé.
Eau..........	10,99	Oxigène....	40,67	4	40,10
Cendres.......	1,00	Carbone....	52,74	7	53,64
Amidin tégum..	88,01	Hydrogène..	6,59	10	6,26
	100,00		100,00		100,00

Suivant MM. Gay-Lussac et Thenard, la composition du ligneux est :

	Poids.	Atomes.	Calculé.
Oxigène....	41,78	4	40,36
Carbone....	52,33	7	53,98
Hydrogène..	5,69	9	5,66
	100,00		100,00

Ces analyses font voir qu'il y a une très petite différence entre le ligneux et l'amidin tégumentaire.

Propriétés de l'amidin tégumentaire. — Desséché à une température qui n'excède pas 100°, il est légèrement coloré en jaune, et présente l'aspect de pellicules mêlées de petits grumeaux faciles à pulvériser. Il n'a ni odeur, ni saveur; il est sans action sur les papiers réactifs. Il donne une belle couleur bleue avec une solution aqueuse d'iode; cette couleur disparaît en chauffant la liqueur à 90°, et reparaît par le refroidissement, phénomène qui est semblable à celui que M. Lassaigne a observé le premier sur l'eau de lavage de l'amidon. Tenu pendant 100 heures dans 10,000 fois son poids d'eau bouillante, je n'ai point observé avec un microscope qu'il se résolût en

globules, comme l'indiquent MM. Raspail, Biot et Persoz ; j'ai aperçu seulement de petits lambeaux d'une ténuité extrême.

Il est insoluble dans l'eau froide ou bouillante, dans l'alcool et l'éther sulfurique. Mis en contact avec l'eau, il gonfle beaucoup, devient blanc, et jouit d'une certaine élasticité. Après un séjour de dix mois dans ce liquide exposé au contact de l'air, il n'était pas altéré.

100 parties d'amidin tégumentaire traitées à une légère chaleur par 800 parties d'acide nitrique, ont donné 25,46 parties d'acide oxalique anhydre.

Lorsqu'on fait digérer à la température ordinaire 1 partie d'amidin avec 2 $\frac{1}{2}$ parties d'acide sulfurique à 66°, qu'on ajoute par petites portions en ayant soin de remuer la masse, on obtient, après douze heures de digestion, une matière sirupeuse. Celle-ci étant tenue en ébullition lente pendant deux heures avec 200 parties d'eau, se convertit en sucre d'amidon ; il se forme en outre une petite quantité d'un acide que M. Braconnot appelle *végéto-sulfurique*. Cet acide se combine avec la chaux du carbonate calcaire employé pour neutraliser l'acide sulfurique ; le sel auquel il donne naissance est séparé du sucre par l'alcool absolu.

J'ai trouvé, en suivant ce procédé, que cent parties d'amidin tégumentaire fournissent 88,92 parties de sucre anhydre, ou 110,57 parties de sucre hydraté.

La même quantité de ligneux, traitée dans les mêmes circonstances par des poids d'acide nitrique et d'acide sulfurique égaux aux précédens, a produit 24,78 parties d'acide oxalique anhydre et 87,58 parties de sucre anhydre, ou 111,29 parties de sucre hydraté.

En rapprochant ces résultats des analyses élémentaires du ligneux et de l'amidin tégumentaire, il est difficile de ne pas admettre que ces deux substances sont *isomères*. Cependant il se présente ici deux questions :

1° L'amidin est-il isomère du ligneux ?

2° L'amidin est-il du ligneux combiné avec une petite quantité d'amidine à laquelle il doit la propriété de bleuir par l'iode ?

Dans ce dernier cas, on concevrait que l'amidine est fixée sur le ligneux, comme le sont les matières colorantes solubles dans l'eau, sur une étoffe de ligneux. Pour vérifier cette hypothèse, j'ai appliqué, au moyen de l'alun, de l'amidine sur du ligneux ; le tissu ayant été séché, fut plongé dans de l'eau froide qui n'enleva qu'une très petite quantité d'amidine ; mais l'eau bouillante en excès dissolvit cette dernière après trois traitemens.

Il suit de là que l'amidine n'est pas fixée solidement sur le ligneux par l'alun (1).

MM. Payen et Persoz ont écrit le 15 de ce mois à l'Académie qu'ils étaient parvenus, à l'aide de la diastase, à priver les tégumens de l'amidon de la propriété de bleuir par l'iode ; mais ils n'ont point indiqué comment ils opéraient.

Il était très important pour moi de constater le résultat annoncé par ces chimistes. A cet effet, n'ayant pas de diastase, j'ai chauffé, pendant un quart d'heure à 65°, 35 grammes d'orge germée avec un demi-litre d'eau dis-

---

(1) On parviendrait peut-être à lui donner plus de fixité à l'aide d'un autre mordant ; c'est ce que je n'ai pas essayé.

tillée. La liqueur filtrée était très claire ; portée à 70°, elle a été mise avec 100 grammes de fécule de pommes de terre ; il en est résulté un *magma* fort épais qui, au bout d'une minute, s'est transformé en un liquide limpide dans lequel on apercevait des flocons. Ce liquide a été tenu entre 65° et 75° pendant sept heures, au bout desquelles on a obtenu une matière pulvérulente qui, lavée à l'eau froide, n'a pas manifesté la moindre teinte bleue avec une solution aqueuse d'iode.

Cette expérience ayant été répétée avec l'amidin tégumentaire et avec l'amidin soluble, en employant 100 grammes d'eau distillée, 20 grammes d'orge germée et 1 gramme d'amidin, a conduit au même résultat.

D'après cette dernière expérience et les propriétés que je viens d'assigner à l'amidin tégumentaire, on serait porté à penser que celui-ci n'est autre chose que du ligneux uni à de l'amidine.

Mais en faisant bouillir pendant une heure 16 parties de potasse à l'alcool, 50 parties d'eau et 1 partie d'amidin tégumentaire, on a une dissolution concentrée qui, neutralisée par l'acide acétique en léger excès, donne avec l'iode un précipité floconneux d'un beau bleu, soluble dans un excès d'eau froide. Ce précipité, chauffé à 100°, ou mis dans de l'eau qu'on porte à l'ébullition, laisse des flocons blancs, qui m'ont offert les propriétés de l'amidin tégumentaire.

Le ligneux, traité par la même quantité de potasse, et dans les mêmes circonstances, a fourni une liqueur qui, ayant été filtrée et neutralisée par l'acide sulfurique, n'a présenté que des traces d'une matière floconneuse ayant l'aspect du ligneux.

Les faits précédens me conduisent à regarder le ligneux et l'amidin tégumentaire comme deux substances *isomères*.

Je me suis assuré que l'amidin soluble se comporte avec la potasse comme le fait l'amidin tégumentaire.

La partie soluble de l'amidon jouissant de la propriété de se convertir en sucre sous l'influence de la diastase, suivant MM. Payen et Persoz, il serait important d'examiner s'il en est de même de l'amidin tégumentaire et du ligneux. C'est ce que je me propose de faire incessamment.

Préparation de l'amidin tégumentaire. — On fait bouillir une partie de fécule avec 200 parties d'eau pendant un quart d'heure, on verse la liqueur dans un vase à précipités, et on attend que les tégumens se soient déposés ; après quoi, on décante le liquide surnageant ; on fait bouillir de nouveau ces tégumens avec la même quantité d'eau, et pendant le même temps, et on continue ce traitement jusqu'à ce que la liqueur filtrée, puis évaporée à siccité, ne laisse aucun résidu bleuissant par l'iode. Arrivé à ce point, on dessèche les tégumens dans une étuve.

Art. 5. *Amidin soluble.*

Nous avons vu qu'en évaporant le lavage aqueux de l'amidon, il se dépose une matière insoluble dans l'eau froide ou bouillante, qui est parfaitement identique à l'amidin tégumentaire que je viens de décrire. En effet, elle se présente sous la forme de pellicules comme celui-ci ; elle a la même composition élémentaire ; elle donne : 1° avec l'acide nitrique, la même quantité d'acide oxa-

lique ; 2° avec l'acide sulfurique, la même quantité de sucre que celles obtenues de l'amidin tégumentaire traité par les mêmes acides dans les mêmes circonstances.

Il restait à savoir si cet amidin soluble était tout formé dans l'eau de lavage de l'amidon, et s'il y était tenu en dissolution à la faveur de l'amidine; ou bien, si la substance dissoute dans cette eau s'y transformait par l'évaporation dans le vide sous le récipient de la machine pneumatique, ou à l'air au moyen de la chaleur, en une partie soluble qui est l'amidine, et une partie insoluble identique à l'amidin tégumentaire.

Pour résoudre ce problème, qui n'était pas sans difficultés, j'ai procédé comme il suit :

J'ai analysé le résidu de l'évaporation de l'eau de lavage de l'amidon, et j'ai obtenu :

Composition immédiate.		*Composition élémentaire.*	
Partie organique soluble....	60,45	Oxigène....	48,53
Partie organique insoluble ..	39,55	Carbone....	44,19
		Hydrogène..	7,28
	100,00		100,00

En regardant la partie soluble comme étant de l'amidine et la partie insoluble comme de l'amidin tégumentaire, et en calculant les quantités de sucre données par ces deux parties, on trouve que 100 parties de ce résidu fournissent 93,08 parties de sucre anhydre.

D'une autre part, connaissant la composition immédiate de l'amidon et la quantité de sucre qu'il produit, il est facile de calculer combien 100 parties de matière soluble contenues dans l'eau de lavage de celui-ci, pro-

duisent de sucre. J'ai trouvé qu'elles en donnent 91,59 parties anhydres.

Les deux nombres 93,08 et 91,59 diffèrent peu l'un de l'autre, si l'on a égard aux causes d'erreur inévitables dans de semblables expériences.

En outre, en partant de la composition immédiate du résidu, de l'évaporation de l'eau de lavage de l'amidon, en calculant combien chaque partie doit contenir d'oxigène, de carbone et d'hydrogène, et en faisant la somme de ces élémens, on a :

	Partie soluble.	Partie insoluble.	Somme.
Oxigène.....	32,12	16,08	48,20
Carbone.....	24,01	20,85	44,86
Hydrogène...	4,31	2,60	6,91
	60,44	39,53	99,97

Ce dernier résultat nous montre que l'erreur est très petite.

Je conclurai de ce qui précède que l'eau de lavage de l'amidon renferme de l'amidin tégumentaire tenu en dissolution à la faveur de l'amidine.

DEUXIÈME PARTIE.

De la lichénine.

Par abréviation je nomme *lichénine* la partie organique soluble du lichen d'Islande.

Composition immédiate.		*Composition élémentaire.*	Poids.	Atomes.	Calculé.
Eau......	7,00	Oxigène....	53,43	5	52,59
Cendres..	0,80	Carbone....	39,33	5	40,19
Lichénine.	92,20	Hydrogène..	7,24	11	7,22
	100,00		100,00		100,00

Cette composition élémentaire est la même que celle de l'amidine.

Propriétés de la lichénine. — Desséchée, elle est jaunâtre, tandis qu'elle est incolore à l'état d'hydrate. Elle est insipide, inodore, transparente, lorsqu'elle est en plaques minces; elle se réduit assez difficilement en poudre.

Elle gonfle lentement dans l'eau froide et augmente considérablement de volume. Elle se dissout à peine dans ce liquide à la température ordinaire; à 100° elle y est complétement soluble, et forme avec lui un mucilage fort épais, et même une gelée, si la dissolution est très concentrée et refroidie.

Elle se colore en bleu par l'iode, mais incomparablement moins que ne le fait une même quantité d'amidine.

Une dissolution aqueuse de lichénine précipite en flocons blancs par l'alcool et par l'éther sulfurique. Le premier précipité disparaît en ajoutant de l'eau, tandis que le second ne se dissout pas dans ce liquide en excès.

Le sous-acétate de plomb y forme un précipité abondant, insoluble dans l'eau froide, et soluble dans quelques gouttes d'acide acétique.

Une solution aqueuse de lichénine exposée à l'air se décompose au bout de quelques jours et devient acide.

Lorsqu'on évapore à une température moindre que 100° une solution de cette substance, on voit à sa surface des pellicules qui se dissolvent entièrement dans l'eau bouillante. Cette expérience prouve qu'il ne se dépose pas d'amidin dans cette circonstance, comme cela arrive pendant l'évaporation de l'eau de lavage de l'amidon.

100 parties de lichénine traitées par 250 parties d'acide sulfurique à 66° ont fourni 93,91 parties de sucre anhydre.

Dans l'intention de savoir si cette substance contenait de l'arabine, je l'ai traitée à plusieurs reprises par des quantités différentes d'acide nitrique à des températures très variées; je n'ai pu découvrir la moindre trace d'acide mucique. Mais je suis arrivé au résultat suivant, qui me paraît de quelque importance pour la préparation de l'acide oxalhydrique et de l'acide oxalique.

100 parties de lichénine ayant été mises en digestion avec 600 parties d'acide nitrique, d'une densité de 1,34, ont donné, au bout de 28 jours, de l'acide oxalhydrique; la température avait varié pendant ce temps de 20 à 25°. La liqueur ayant été chauffée à 40°, on a obtenu beaucoup plus d'acide oxalhydrique que par le procédé indiqué dans mon mémoire sur cet acide. Si l'on porte la température de cette liqueur à 60°, il arrive un instant où, par le refroidissement, elle laisse déposer des cristaux d'acide oxalique, dont la quantité à l'état anhydre s'est élevée à 48,17 parties pour 100 de lichénine.

Je ne sache pas qu'on ait obtenu par aucun procédé une aussi grande quantité de cet acide. La facile transformation de l'acide oxalhydrique en acide oxalique à la

température ordinaire, à l'aide de l'acide nitrique, fait bien concevoir ce résultat. Je ne doute pas que ce mode de préparation appliqué à l'acide oxalique, en faisant usage de sucre, de ligneux, etc., etc., ne puisse permettre de le livrer au commerce à un prix moindre que celui auquel on le vend maintenant.

Préparation de la lichénine. — J'ai suivi le procédé qu'indique M. Berzélius, dans le cinquième volume de sa chimie, pour préparer la gelée de lichen; seulement j'ai traité à deux reprises différentes le résidu exprimé dans la toile par trois fois autant d'eau que de lichen employé, afin de lui enlever la plus grande partie de la matière gélatineuse qu'il renferme. La gelée ainsi préparée a été dissoute dans l'eau bouillante, et passée à travers un filtre. La liqueur filtrée a été précipitée par l'alcool. Le précipité a été redissous dans l'eau à 100°, et la dissolution a été évaporée à siccité à l'aide de la chaleur.

Lorsqu'on écrase le résidu insoluble provenant de l'extraction de la gelée de lichen, et qu'on le fait bouillir avec de l'eau, on le prive complétement de matière soluble bleuissant par l'iode. La partie insoluble qui reste ne manifeste pas la moindre couleur par ce réactif.

Résumé.

Les faits que je viens d'avoir l'honneur d'exposer à l'Académie me permettent de tirer les conclusions suivantes :

L'amidon est composé de 2,96 parties d'une substance insoluble dans l'eau froide ou bouillante, que je nomme

amidin tégumentaire, lequel est *isomère* du ligneux; et de 97,04 parties d'une substance soluble qui renferme une matière insoluble identique à l'amidin tégumentaire, et une matière soluble que j'appelle *amidine*. Celle-ci est à l'amidin soluble comme 60,45 est à 39,55.

100 parties d'amidon traitées par 250 parties d'acide sulfurique à 66° donnent 91,52 parties de sucre d'amidon anhydre, ou 115,70 parties de ce sucre hydraté.

D'où il résulte qu'on n'obtient pas autant de sucre anhydre qu'on avait employé d'amidon, tandis qu'on admet généralement que 100 parties de fécule de pommes de terre produisent 110 parties de sucre, nombre qui se trouve aussi élevé, parce qu'on n'a pas tenu compte de l'eau que cette matière retient, et de la petite quantité d'acide végéto-sulfurique qui se forme pendant la réaction de l'acide sulfurique sur la fécule.

Je ferai remarquer que M. Couverchel (*Journal de pharmacie*, t. VII) avait, il y a long-temps, obtenu moins de sucre que de fécule employée.

L'amidon exposé pendant 14 mois dans l'eau privée d'air, n'a pas subi la moindre altération; tandis qu'au contact de ce gaz il se détériore, et la liqueur devient acide.

Une petite quantité d'alcool versée dans une solution d'amidon en retarde la décomposition.

Le lichen d'Islande, traité convenablement par l'eau, donne un résidu insoluble qui ne bleuit pas avec l'iode, et une matière soluble que je nomme *lichénine*, qui bleuit avec ce réactif incomparablement moins que ne le fait la même quantité d'amidine.

La lichénine est *isomère* de l'amidine. Traitée par

l'acide sulfurique, elle fournit sensiblement la même quantité de sucre que celle-ci, dont elle diffère principalement parce qu'elle est à peine soluble dans l'eau froide avec laquelle elle forme une gelée.

Il est impossible de regarder avec M. Berzélius la partie soluble du lichen d'Islande comme étant de l'amidon, puisqu'elle ne contient pas d'amidin.

En faisant digérer avec de l'acide nitrique à une température comprise entre 20° et 25°, et pendant un temps convenable, une substance ordinairement employée pour préparer l'acide oxalique, puis en chauffant la liqueur à 40°, on a une quantité d'acide oxalhydrique, beaucoup plus grande que celle que j'ai indiquée dans mon mémoire sur cet acide. Si l'on porte la température de cette liqueur à 60°, il se forme plus d'acide oxalique qu'on n'en obtient par aucun procédé connu jusqu'à ce jour.

Les parties solubles dans l'eau de l'amidon et du lichen d'Islande ne doivent pas être regardées comme des *gommes*, par la raison que, traitées par l'acide nitrique, on ne peut en retirer la moindre trace d'acide mucique.

Extrait d'un Mémoire de M. Cagniard-Latour sur la Résonnance des liquides, et une Nouvelle espèce de Vibration qu'il a nommée Vibration globulaire.

J'ai démontré, il y a près de quatorze ans, que l'eau, mise en vibration à l'aide de la sirène, peut rendre des

sons musicaux très purs. (*Annales de Chimie et de Physique*, tomes XXII et XXVIII.)

On savait d'ailleurs depuis long-temps que le son se propage dans l'eau, et, en outre, que ce liquide, lorsqu'il est contenu dans un verre d'harmonica, vibre avec ce verre dont il modifie l'effet sonore. On peut même présumer que l'eau, en vibrant ainsi, rend elle-même un son qui lui est propre, et que s'il ne se manifeste pas, c'est parce qu'il est moins intense que celui du verre. Car on a pu remarquer qu'avec mon tube-éprouvette, décrit dans la note que j'ai eu l'honneur d'adresser à l'Académie le 21 novembre 1831, la différence est inverse, c'est-à-dire qu'au lieu de percevoir la résonnance aiguë que le tube frotté en long devrait produire, on entend un son beaucoup plus grave, qui est dû principalement aux vibrations longitudinales de la colonne d'eau, mais qui peut être influencé de beaucoup de manières, comme on le verra par la suite.

Les autres appareils à l'aide desquels j'ai pu faire résonner l'eau sont la planche tournante, ou fronde à tuyau, décrite dans mon mémoire du 12 septembre 1831;

L'instrument à anche libre, que dans ma note du 7 mai 1827 j'ai désigné sous le nom de *tube sirène;* divers petits tubes auxquels étaient ajustées des anches usitées, telles que celles de hautbois, de clarinette, et des anches libres ordinaires convenablement construites;

Et enfin la pipette sifflante dont j'avais entretenu M. Becquerel dès le 8 août 1831, à l'occasion du rapport très intéressant qu'il fit ce même jour à l'Académie sur les vibrations hydrauliques non sonores observées par M. Le Chevalier. Cette pipette consiste, comme on

le sait, d'après ma note du 12 décembre suivant, en un simple tube de verre dont le bout inférieur est rétréci de manière à former un petit orifice circulaire à bords épais, du genre des conduits ou orifices décrits dans mon mémoire sur le sifflet de la bouche, du 30 mars 1829. (*Journal de Physiologie* de Magendie, t. x.)

Avec une de mes pipettes dont le tube a 90 centimètres de hauteur et 12 millimètres de calibre environ, j'ai observé dans le son hydraulique plusieurs changemens très remarquables. Ainsi, pendant l'ascension du liquide dans le tube, ascension qui est produite par l'aspiration de la bouche, le son s'abaisse chromatiquement d'un certain nombre de degrés en passant de l'aigu au grave; ce qui jusque-là se conçoit, puisque la colonne est de plus en plus haute; mais tout à coup le son redevient aigu, pour redescendre ensuite chromatiquement comme auparavant, et sauter enfin une troisième fois à l'aigu, quoique la colonne hydraulique continue de s'élever.

D'après ces changemens qui ont lieu aussi, mais à l'inverse, pendant que l'eau redescend, on serait porté à croire que, dans le cas dont il s'agit, l'influence de l'orifice siffleur ne s'étend qu'à une certaine hauteur au-delà de laquelle la colonne d'eau ne vibre plus sensiblement, quoiqu'étant appuyée sur celle que sa proximité de l'orifice met dans le cas de résonner à son tour; mais les lois de la vibration hydraulique n'étant encore que très incomplétement connues, je ne propose cette explication que comme une conjecture qui aurait besoin d'être appuyée par de nouveaux faits.

Il est d'ailleurs possible que ces changemens dans le

son hydraulique aient quelque analogie avec le phénomène très curieux que M. Dulong a observé par rapport au son aérien d'un tuyau de flûte, phénomène indiqué page 29 de son mémoire sur la chaleur spécifique des fluides élastiques. (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1829.)

D'après cet exposé préliminaire, on voit que le son de l'eau peut se produire de beaucoup de manières différentes.

Dans mon mémoire d'octobre 1827, j'ai tâché de démontrer, à l'aide du marteau musical et de plusieurs sirènes diversement construites :

1° Que le son musical est formé par des battemens isochrones et des silences alternatifs, et que son intensité dépend de celle de ses battemens ; qu'ainsi les vibrations qui ne produiraient pas de battemens n'auraient pas d'effet sonore sensible ; qu'enfin deux battemens successifs peuvent seuls former un son ;

2° Que le timbre de la sirène éprouve certaines modifications, lorsque par la construction de la machine on varie de diverses manières les prolongemens relatifs du battement et du silence ; qu'ainsi, dans le cas où le prolongement de l'un est égal à celui de l'autre, on obtient ordinairement un son doux analogue à celui de la flûte, et que dans le cas contraire, le timbre peut se rapprocher tantôt de la trompette, tantôt du hautbois ou du basson, et tantôt de la voix humaine, suivant la manière dont le battement et le silence sont prolongés l'un par rapport à l'autre ;

3° Que les battemens d'un tuyau d'orgue à leur état naissant se produisent d'abord dans l'air du tuyau et se

propagent ensuite dans l'atmosphère ; que de même les battemens moléculaires ou solidiens d'une corde vibrante se produisent d'abord dans la matière même de la corde, pour se communiquer après dans le fluide environnant.

Quant au mode d'action mécanique par lequel les battemens sont engendrés à leur état naissant, c'est-à-dire avant leur propagation, je n'avais pu jusqu'à présent acquérir à cet égard que des données très incertaines, quoique j'aie proposé pour ce qui concerne la corde vibrante une explication particulière, mais qui n'étant pas d'accord avec les idées que l'on se fait maintenant de la constitution intime des corps, a besoin d'être modifiée sous certains rapports.

J'ai présumé que j'arriverais peut-être plus facilement à la solution que je cherchais en étudiant avec un soin particulier les mouvemens vibratoires de l'eau, d'autant que ce corps élastique, à raison de son homogénéité, de sa transparence et de la grande mobilité de ses particules, semble pouvoir se prêter à des expériences très variées. Supposant donc que les battemens du son hydraulique doivent, à leur état naissant, se produire dans la matière même de l'eau, je me suis attaché à bien connaître la nature des mouvemens moléculaires qui ont lieu dans le liquide pendant sa vibration.

L'objet principal du présent mémoire est de rendre compte de ces nouvelles recherches, et de démontrer principalement que les diverses vibrations dont l'eau devient le siége, pendant son effet sonore, peuvent être accompagnées de condensations et de dilatations alternatives d'espèces particulières auxquelles on n'avait pas encore fait attention, et que je proposerai de nommer

vibrations globulaires; voulant exprimer par cette dénomination nouvelle que, pendant la vibration dilatante, il se forme dans la masse liquide de petites solutions de continuité ou espaces presque vides, analogues à des globules gazeux de dimension finie, globules qui s'anéantissent ou se contractent lors de la vibration condensante, de manière à faire produire au liquide et au vase qui le contient un coup sec ou battement plus ou moins sensible, analogue à celui du marteau d'eau. Les vibrations globulaires, comme on pourra en juger, paraissent susceptibles d'augmenter beaucoup l'intensité du son hydraulique, et par conséquent sont importantes à bien connaître, d'autant que, suivant toute apparence, elles ont lieu aussi dans tous les corps élastiques, mais sans doute avec des amplitudes et des modifications diverses, suivant la nature de chacun.

Si donc l'effet sonore de l'eau se produit par une succession rapide de battemens, il suffira, pour se faire une idée des mouvemens qui ont lieu dans le liquide pendant cet effet, de savoir par quel genre d'action un seul battement isolé peut se faire entendre, et c'est ce que nous allons examiner.

On conçoit d'abord que, si le liquide est contenu dans un vase qui ait quelque résonnance, le battement hydraulique s'entendra mieux qu'avec une masse liquide dont le réservoir n'aurait pas de vibrations sensibles.

J'ai reconnu que le tube éprouvette, lorsqu'il est d'une longueur convenable, remplissait les conditions désirables pour l'expérience qui nous occupe, et qu'ainsi l'on faisait aisément produire à l'eau qu'il contient des battemens hydrauliques isolés, en frappant avec la main

sur le haut du tube avec une certaine force, pendant qu'il est tenu de l'autre main.

Or, en examinant avec attention ce qui se passait dans la colonne hydraulique, au moment du battement, j'ai cru m'apercevoir qu'il se produisait dans certaines parties de la colonne hydraulique de petites disjonctions sphériformes analogues à des globules gazeux, mais qui disparaissaient si promptement qu'à peine pouvais-je croire qu'elles eussent eu lieu. Toutefois, les doutes furent bientôt dissipés, lorsqu'au lieu de frapper le tube avec la main, je me servis pour cet effet d'un maillet de bois, en sorte qu'à chaque coup de ce maillet on distinguait dans la colonne hydraulique, et le plus ordinairement vers sa partie inférieure, des disjonctions et condensations subites dont nous venons de rendre compte.

Or, lorsqu'au lieu de frapper le tube, on excite sa résonnance musicale en le frottant avec un drap mouillé, on ne fait autre chose que de provoquer dans l'eau des battemens moins intenses, mais beaucoup plus rapides, et d'où résulte le son hydraulique, lequel, d'après ce qui précède, provient évidemment en partie des vibrations globulaires, c'est-à-dire de ce que, comme nous l'avons déjà dit, il se forme dans l'eau, lors de la vibration dilatante, des espaces presque vides ou globules qui, s'anéantissant ou se contractant lors de la vibration condensante, produisent chaque fois un coup hydraulique, en sorte que le son est formé par la succession rapide de ces coups transmis au tube et ensuite à l'atmosphère, de même que le son de la sirène ordinaire est formé d'une série de coups aériens propagés dans le milieu environnant.

D'après diverses observations qui seront rapportées plus bas, il y a quelques raisons de soupçonner que les liquides ont un certain état globulaire invisible et susceptible d'être modifié de diverses manières ; lequel est probablement analogue à l'état poreux des corps solides, en sorte que l'effet principal de la vibration hydraulique serait d'augmenter et de diminuer alternativement le volume de ces pores. Nous aurons d'ailleurs occasion de faire remarquer qu'une même colonne d'eau paraît susceptible, dans certaines circonstances, de rendre deux sons différens : l'un grave, et l'autre, au contraire, aigu, suivant que les vibrations globulaires sont de nature visible ou invisible. On doit présumer cependant que, dans le cas où les globules de la vibration ne sont pas visibles à cause de leur peu de volume, l'élasticité de l'eau prend plus de part à l'effet sonore que dans le cas contraire. Il s'ensuit qu'il y aurait pour les liquides des vibrations globulaires de deux ordres différens, quoique les mouvemens dont ces vibrations résultent soient de genres semblables.

En sorte que l'eau et les liquides transparens auraient, pour l'étude dont il s'agit, cet avantage que leurs vibrations globulaires visibles peuvent en quelque sorte être considérées comme représentant celles de l'élasticité qui seraient observées, lorsqu'elles sont très lentes, à travers un microscope d'un pouvoir amplifiant très considérable. Il serait sans doute curieux qu'avec un pareil instrument, s'il était exécutable, on ne vît de discontinuité d'abord que dans les globules, et que, pour apercevoir ensuite celle des molécules liquides elles-mêmes, il fallût un pouvoir amplifiant infiniment plus considé-

rable. Il est du moins naturel de penser, d'après l'idée qu'on se fait d'un point matériel, que tel serait en effet le résultat optique d'une pareille recherche.

Lorsque l'éprouvette est remplie d'eau, que l'on a fait bouillir pour lui enlever le plus possible l'air qu'elle contenait en dissolution, les vides globulaires formés momentanément dans la colonne hydraulique par les chocs du maillet disparaissent ou ne laissent que des bulles presque imperceptibles; mais il n'en est pas de même avec l'eau ordinaire : et, dans ce dernier cas, on remarque que le plus souvent, à la place où se trouvent les bulles restantes, les disjonctions se reproduisent au moment du choc. Ce qui indiquerait que les bulles ou commencemens de disjonctions peuvent dans certaines circonstances favoriser les écartemens globulaires.

Le dégagement seul des bulles d'air par l'effet de chocs ou de vibrations communiquées à l'eau peut donc être regardé comme une espèce de preuve que ces vibrations sont accompagnées de disjonctions globulaires d'une certaine amplitude. Or, j'ai observé que ce dégagement avait lieu dans la plupart des cas où j'ai fait vibrer l'eau, et notamment en procédant de la manière suivante :

1° En faisant heurter sur une table de marbre ou tout autre corps dur le bout inférieur d'un tube éprouvette rempli d'eau ordinaire;

2° En projetant dans ce tube une tige de fer, de façon qu'elle frappât fortement dans le fond du tube;

3° En poussant à l'aide d'une pompe de compression un courant d'eau dans un tuyau de verre abouché à un tube également en verre sur le bout duquel battait une anche métallique mise en vibration par l'action du cou-

rant. Cette disposition permettant d'observer assez facilement les vibrations de l'anche, on apercevait pour l'ordinaire dans l'eau du petit tube, immédiatement au dessous de l'anche, un vide ou espace nébuleux permanent à la suite duquel l'eau du tube était plus ou moins troublée par le grand nombre de petites bulles qui s'en dégageaient. Il est à remarquer que j'ai pu également produire un vide nébuleux avec de l'eau qui avait été préalablement purgée d'air le mieux possible par l'ébullition;

4° Enfin, en faisant sortir l'eau de la même pompe par un tube de verre dont le bout en amont du courant était rétréci à peu près comme un orifice siffleur, expérience qui m'a donné lieu de remarquer 1° qu'au moment où le bruit du sifflement se manifeste, il se produit dans le tube près de l'étranglement un vide nébuleux analogue à celui dont j'ai parlé précédemment; et 2° que l'eau trouble sortant du tube s'était échauffée d'un dixième de degré centigrade, malgré le grand nombre de petites bulles qui s'en dégageaient, phénomène thermométrique d'autant plus remarquable et digne d'un examen particulier que, d'après les expériences de MM. Colladon et Sturn, il paraît démontré que la température de l'eau ne s'élève pas sensiblement par une compression subite de 40 atmosphères. (*Annales de Chimie et de Physique*, tome XXXVI, page 230.)

Quoique les recherches auxquelles je me suis livré pour découvrir la cause de cet accroissement de température soient encore très incomplètes, je demanderai cependant à l'Académie la permission de lui rendre compte brièvement d'une expérience que j'ai faite avec un corps de pompe en cuivre ayant un mètre environ de

longueur et 75 millimètres de calibre; expérience d'où il résulte que, si, après avoir laissé dans la pompe fermée par en bas une certaine portion d'air, on retire vivement le piston hors de cette pompe de manière à produire une explosion analogue à celle d'un étui qu'on débouche, on trouve que, par l'effet de cette double vibration, l'air contenu dans la pompe s'est échauffé sensiblement.

Ne doit-on pas présumer que cet accroissement vient de ce que l'air, étant devenu très froid au moment de sa dilatation qui est assez grande, a pu emprunter au corps de pompe une certaine quantité de calorique que cet air s'est appropriée plus promptement qu'il ne l'a perdue, et qu'ainsi l'échauffement produit par la vibration de l'eau vient en partie d'un emprunt analogue que le liquide fait aux parties environnantes? Hypothèse qui semble justifiée en quelque sorte par le vide nébuleux observé, puisqu'il autorise à croire que la vibration dilatante a beaucoup d'amplitude.

J'ai fait un autre essai qui consistait principalement à placer le thermomètre dans un tube de verre ajusté à la pompe, de façon que la température de l'eau comprimée pût être observée avant la sortie du liquide par l'orifice siffleur; j'ai trouvé ainsi que l'ascension de la colonne thermométrique surpassait sensiblement celle qui était due à la simple pression du liquide sur l'instrument, pression qui était de six atmosphères à peu près; mais il ne semble pas impossible que cette différence provienne d'un peu de chaleur produite par les frottemens du piston.

Le dégagement d'air a lieu non seulement dans les cas qui viennent d'être indiqués, mais il se manifeste

encore dans la colonne d'un tube éprouvette, lorsque l'on frotte celui-ci à l'aide d'un drap mouillé, avec une force suffisante, et l'on remarque que, pour l'ordinaire, les bulles gazeuses tendent à se précipiter vers le fond du liquide, comme je l'ai d'ailleurs indiqué dans l'une des notes précédemment citées.

Avec l'eau qui a été purgée d'air le plus complètement possible par l'ébullition, le dégagement gazeux n'est que peu sensible, comme on le conçoit; mais on remarque néanmoins, surtout si le tube est d'une certaine longueur, comme de deux mètres environ, que, lors de la vibration, il se produit dans certaines parties du liquide des groupes scintillans composés d'un grand nombre de petites bulles formant ordinairement une sorte d'étoile et quelquefois des portions d'hélices; groupes qui disparaissent ou dont il ne reste que quelques bulles presque imperceptibles dès que l'on cesse d'exciter la vibration. On peut présumer que ces bulles, quoique très petites, favorisent cependant la vibration globulaire; car j'ai remarqué que, si l'on cesse pendant un temps un peu long de faire vibrer le tube, on éprouve ensuite plus de difficulté pour produire l'apparition des groupes scintillans, les bulles étant alors sans doute redissoutes dans le liquide ou remontées à sa surface supérieure.

Dans trois autres éprouvettes qui contenaient, l'une de l'huile de colza, l'autre de l'essence de térébenthine, et la dernière de l'alcool à 34 degrés, on voyait aussi se former des bulles par la vibration.

On remarquait en outre pour l'ordinaire, à la surface supérieure de l'essence et de l'alcool, une espèce de

gerbe ou de pluie abondante formée par le grand nombre de petites gouttes qui jaillissaient de chacun de ces liquides pendant qu'ils vibraient. Ajoutons que dans l'alcool on voyait quelquefois les bulles gazeuses descendre en zig-zag avec la rapidité de l'éclair.

Un tube éprouvette ayant seize millimètres de calibre, un mètre de profondeur, et des parois d'un demi-millimètre d'épaisseur, m'a donné, étant rempli d'eau à la glace fondante, un son de 790 vibrations simples par seconde. J'ai obtenu un son du même nombre synchrone de vibrations avec un tube ayant la même profondeur et le même calibre, mais dont les parois avaient une épaisseur plus que double, c'est-à-dire d'un millimètre un quart; ils étaient remplis depuis huit jours; mais immédiatement après que j'eus vidé, puis rempli un de ces tubes, le son de celui-ci n'était plus que de 780; et ensuite de 740 lorsque j'eus mêlé de l'air dans la colonne liquide; ce qui indiquerait que le son hydraulique est plus sensiblement influencé par des bulles d'air mêlées à l'eau, c'est-à-dire par des changemens dans l'état globulaire que par quelques différences dans les épaisseurs des tubes.

Ne peut-on pas conclure aussi de cette observation que la vitesse du son dans l'eau pourrait, à la même température et sous la même pression atmosphérique, éprouver quelques variations, suivant que l'eau contiendrait plus ou moins de bulles gazeuses?

J'ai reconnu qu'en diminuant la pression atmosphérique exercée sur le haut de la colonne hydraulique d'une éprouvette, on pouvait rendre le son beaucoup plus grave encore que par le moyen dont je viens de

parler ; qu'ainsi, par exemple, avec une colonne d'eau de 16 centim. de hauteur seulement, contenue dans un tube de 25 environ, purgé d'air le mieux possible, comme un marteau d'eau, on produisait dans certaines circonstances un son hydraulique tellement grave qu'on pouvait à peine apprécier le ton de cet effet sonore, pendant lequel on distinguait très facilement les vibrations globuleuses du liquide à cause de leur grande amplitude et de leur peu de vitesse.

J'ai fait remarquer que, si l'on frappe le bas d'un tube éprouvette ordinaire sur une table de marbre, on aperçoit un dégagement de bulles d'air, dégagement que j'ai cité comme une preuve des disjonctions globulaires produites dans les liquides au moment de la commotion.

Cette preuve n'est pas nécessaire avec le petit marteau d'eau; car, dès qu'on frappe son bout inférieur sur le marbre avec une force suffisante, on voit très distinctement des solutions de continuité se former dans sa colonne hydraulique et disparaître aussitôt; et, chose remarquable, lorsque immédiatement après le choc, je frotte le tube entre mes doigts mouillés, je puis d'ordinaire faire vibrer facilement la colonne et produire ainsi le son grave qui vient d'être indiqué, tandis qu'il n'en est plus de même, un quart d'heure et quelquefois deux ou trois minutes après l'action du choc. Cette influence du repos est, comme on le voit, d'un genre analogue à celle que j'ai citée à l'occasion des groupes scintillans de l'éprouvette de deux mètres.

Mais il paraîtrait que le temps peut, dans certains cas, être favorable aux vibrations invisibles de l'élasticité; car j'ai remarqué qu'avec un grand marteau d'eau dont

la colonne hydraulique a 76 centimètres de hauteur et environ 22 millimètres de diamètre, j'obtiens, en frottant le tube convenablement lorsqu'il a été abandonné pendant long-temps, un son aigu très pur de 1076 vibrations simples par seconde, qui répond à très peu près à celui d'une pareille colonne vibrant sous la pression atmosphérique dans une de mes éprouvettes; tandis que, si je renverse l'instrument de manière à diviser l'eau pour lui faire rendre les battemens isolés des globules visibles, le son aigu que l'on produit ensuite est altéré facilement par des claquemens ou bruits confus très intenses.

Le repos n'a pas seulement de l'influence sur la vibration de l'eau, mais il en exerce une sensible sur son point d'ébullition, ainsi que le prouve l'exemple suivant :

Un petit marteau hydraulique, dont l'eau pouvait bouillir à 70 degrés, a été abandonné debout pendant un mois; il a pu, après ce repos, supporter sans bouillir une température de 100 degrés, à laquelle il a été amené graduellement à l'aide d'un bain-marie. On a frappé alors le marteau sur le marbre ; aussitôt l'ébullition s'est produite, et a continué d'avoir lieu pendant tout le temps que le marteau est resté dans le bain-marie bouillant.

(2) Immédiatement après que l'eau d'un petit marteau vient d'être disjointe par le choc, elle peut d'ordinaire faire entendre des battemens lorsqu'on secoue le tube en le tenant à la main. Il n'en a pas été de même avec le marteau refroidi après que sa colonne hydraulique eut subi pendant quelque temps l'ébullition dont nous venons de parler ; et cependant à chaque coup de tube sur

le marbre il se produisait dans cette colonne des disjonctions très marquées.

Mais lorsque j'eus divisé l'eau en renversant et agitant le tube convenablement, elle put alors vibrer comme d'ordinaire, parce que sans doute, par l'agitation, elle avait redissous l'air dilaté dont elle s'était débarrassée par l'ébullition prolongée.

(3) J'ai remarqué d'ailleurs qu'un petit marteau d'eau vibre toujours facilement quand sa colonne hydraulique contient quelques bulles, quoiqu'elles soient presque imperceptibles; il arrive même souvent que la vibration a lieu, quoiqu'après les disjonctions produites par le choc on ne remarque aucune bulle dans le liquide; mais c'est que sans doute alors elles sont trop petites pour être aperçues.

Il paraîtrait donc que les parties où le liquide a été disjoint fortement peuvent dans certaines circonstances conserver encore pendant quelques instans une diminution de densité, ou quelques commencemens invisibles de disjonctions propres à favoriser la vibration globulaire.

(4) On doit à deux savans illustres, MM. Laplace et Lavoisier, une observation déjà ancienne, d'où il résulte qu'une tige métallique chauffée à un certain degré, puis ramenée ensuite à sa température primitive, reste un peu plus longue qu'elle n'était, mais que par un choc donné à la tige on fait disparaître cette différence.

D'après les observations précédentes sur le petit marteau d'eau, ne peut-on pas présumer que l'allongement momentané de la tige venait de ce que le métal, quoique refroidi, était resté un peu moins dense qu'auparavant?

Avec un marteau hydraulique qui contenait de l'huile de colza au lieu d'eau, j'ai remarqué que, si je fais vibrer à plusieurs reprises sa colonne visqueuse après l'avoir disjointe en frappant très fortement le bout inférieur du marteau dans un bloc de bois, il se forme dans cette colonne des globules gazeux très petits, et que le nombre de ces globules est beaucoup plus considérable que de coutume quand le tube vient d'être chauffé à 150 degrés environ, puis refroidi. Ce dernier effet doit paraître surprenant, puisque ordinairement une eau gazeuse perd son gaz lorsqu'on la chauffe, tandis qu'ici l'inverse semble avoir lieu.

Quoiqu'il soit difficile de se rendre exactement raison de ce phénomène, je proposerai cependant de l'expliquer de deux manières :

La première serait de supposer que les liquides ont, comme les corps solides, une certaine porosité qui peut se modifier de diverses façons par l'action de la chaleur ; qu'ainsi l'huile de notre marteau, à la température ordinaire, contient dans ses pores quelque gaz très rare qui se dégage lorsque, par l'action de la chaleur, l'huile acquiert une plus grande fluidité, mais qu'après son refroidissement le liquide, étant redevenu visqueux, tend à se dilater pour reprendre son état poreux primitif ; qu'ainsi, pendant un certain temps, l'huile, après son refroidissement, contient de petits commencemens de disjonction invisibles, qui peuvent, à l'aide du mouvement vibratoire, faciliter la formation des globules. On remarque d'ailleurs que la propriété globulaire s'affaiblit d'autant plus promptement qu'on fait vibrer davantage le liquide, de sorte qu'ensuite elle ne peut avoir

lieu d'une manière très marquée qu'en soumettant de nouveau le tube aux actions successives de la chaleur et du refroidissement.

(5) La seconde explication consisterait à supposer que l'huile, à raison de sa viscosité, serait dans le même cas que le métal dont nous avons parlé, c'est-à-dire qu'après son refroidissement elle conserverait une diminution de densité, ou quelques commencemens invisibles de disjonction propres à favoriser, comme dans le cas précédent, la formation des globules.

Il semble possible d'ailleurs que les deux causes dont nous venons de parler agissent simultanément.

Immédiatement après avoir fait vibrer le marteau d'huile de manière à produire dans sa colonne visqueuse l'apparition de globules un peu gros, je l'ai plongé dans l'eau bouillante, présumant que les globules pourraient se contracter à mesure que l'huile perdrait de sa viscosité en s'échauffant; j'ai remarqué effectivement, en observant avec attention ces globules au moment de l'immersion du marteau dans le bain-marie, que leur volume diminuait d'une manière très marquée pendant qu'ils remontaient à la surface supérieure du liquide. D'après cette observation, qui semble venir à l'appui de l'explication donnée (5), ne serait-il pas permis d'attribuer l'augmentation de volume que l'eau éprouve dans un certain moment à la dilatation des globules ou disjonctions imperceptibles qu'elle contiendrait?

Un marteau d'acide sulfurique à 66 degrés s'est comporté pendant environ quinze jours comme le marteau d'huile à peu près; mais, chose singulière, le liquide sulfurique a perdu ensuite une grande partie de sa vis-

cosité, surtout après que j'eus exposé le tube au soleil pendant une journée; de sorte que maintenant sa propriété globulaire ne ressemble plus à celle de l'huile, ce qui autoriserait à croire que l'arrangement moléculaire de l'acide a éprouvé quelques modifications particulières. Peu de jours après la confection de ce marteau, j'avais remarqué que l'acide sulfurique, étant échauffé à un certain degré, avait pu se mettre en ébullition pendant une minute environ et cesser ensuite de bouillir, malgré l'accroissement de température; mais, plus tard, lorsque j'ai chauffé le marteau, ces effets ne se sont pas reproduits.

On vient de voir que la porosité de l'huile paraît susceptible d'éprouver, dans certaines circonstances, quelques modifications momentanées.

Voulant savoir s'il en serait de même pour les liquides jouissant d'une grande fluidité, j'ai mis un peu d'alcool dans un long tube ouvert par en haut, ayant un centimètre environ de calibre, j'ai ensuite plongé la partie inférieure du tube dans un bain-marie en ébullition; l'alcool n'a pas tardé à bouillir et assez fortement pour que j'aie été obligé de fermer le haut du tube avec un bouchon de liége afin d'empêcher le liquide de s'échapper. Mais ensuite l'ébullition a cessé pour ne plus se reproduire, quoique j'aie débouché de temps en temps le tube pendant l'action soutenue du bain-marie. J'ai alors enlevé le tube pour le laisser refroidir; au bout de quinze heures je l'ai plongé de nouveau dans le bain-marie; l'alcool s'est mis en ébullition, mais avec moins de force que la veille, et bientôt après a cessé de bouillir. J'ai encore laissé refroidir le tube, que vingt-quatre heures

plus tard j'ai plongé dans le bain-marie, comme précédemment; mais cette fois aucune ébullition ne s'est manifestée.

Cependant le même alcool étant introduit dans un gros tube ayant 3 centimètres de calibre, s'est mis en ébullition dès que le thermomètre à mercure qu'on tenait suspendu dans le liquide marquait 81 degrés. On chauffait alors le tube immédiatement au dessus d'un feu de charbon, et l'ébullition était très régulière. On a plongé ensuite le tube dans un bain-marie bouillant; mais, par ce moyen, l'ébullition de l'alcool était assez inégale, et avait lieu tantôt à 82 et tantôt à 84 degrés.

Un marteau de cet alcool vibrait assez facilement par le frottement après que, par un choc du tube sur le marbre, on avait disjoint la colonne alcoolique; mais, chose remarquable, ce marteau, dont on avait cependant chassé l'air le mieux possible, n'a pu se mettre en ébullition en le chauffant graduellement dans un bain-marie bouillant, lors même qu'on avait soin d'entretenir la partie supérieure du marteau à une température assez froide; en sorte qu'il a fallu, pour obtenir l'ébullition alcoolique de ce marteau, le chauffer jusqu'à 125 degrés environ.

D'après ces observations, on est porté à croire : 1° que la porosité de l'alcool diminue lorsqu'on prive ce liquide des parties gazeuses qu'il tient en dissolution; 2° que par l'effet de cette diminution les commencemens de disjonction ne se succèdent que difficilement à l'aide de la chaleur du bain-marie; 3° que si l'échauffement à feu nu produit une ébullition plus régulière et d'une température sensiblement moins élevée, c'est que, par

ce mode d'échauffement, la porosité du liquide éprouve, dans les parties en contact avec les parois intérieures du verre, une modification propre à favoriser le renouvellement successif des disjonctions; 4° enfin que, si le repos retarde le point d'ébullition d'un petit marteau d'eau, c'est que probablement ce repos produit, dans la porosité du liquide, quelques modifications propres à rendre les premiers commencemens de disjonction plus difficiles à produire, et à faire adhérer davantage le liquide aux parois du tube.

J'avais remarqué, il y a déjà long-temps, que, si, dans un verre de vin mousseux dont l'effervescence est presque éteinte, on plonge une petite cuiller d'argent qui ait été soigneusement essuyée, elle ne tarde pas à se couvrir de bulles gazeuses qu'elle dégage du liquide; mais que, si l'on mouille fortement la cuiller avant l'immersion, le dégagement est moins marqué. Il ne semble pas impossible que cette différence vienne en partie de ce que la communication du liquide avec la cuiller n'a pas lieu d'une manière aussi complète dans le premier cas que dans le second, et de ce qu'ainsi la porosité de la liqueur subit une modification plus sensible par l'influence des parois sèches que par celle des parois humectées : peut-être, d'ailleurs, le liquide, à raison de son agitation, éprouve-t-il, en frottant contre certaines parties de la cuiller, des vibrations plus marquées dans un cas que dans l'autre. Du reste on sait qu'une infinité de corps solides, lorsqu'on les plonge dans du vin mousseux, augmentent momentanément son effervescence; on sait en outre qu'on la ranime quelquefois d'une manière remarquable en frappant très fortement avec la main

sur le bord du verre, moyen qui doit exciter dans le liquide des vibrations globulaires analogues à celles de l'éprouvette citée (n° 1).

On sait que des fragmens de verre ou d'autres corps solides ajoutés à l'eau contenue dans un vase placé sur le feu avancent le point d'ébullition de ce liquide ; ne peut-on pas présumer que cet effet vient principalement de ce que l'eau, devenant le siége de courans divers par l'action de la chaleur, éprouve contre ces fragmens des chocs capables de provoquer sa vibration globulaire? J'ai remarqué que si je suspends une tige de verre mince dans l'alcool du tube de petit calibre dont j'ai parlé il y a peu d'instans, l'ébullition alcoolique a toujours lieu pendant l'action du bain-marie, même lorsque le bout de la tige est arrondi par la fusion, ébullition qui est due sans doute aux chocs ou frottemens de l'alcool sur le bout de la tige.

Avec un marteau d'éther sulfurique l'ébullition s'est manifestée au 40e degré à peu près, et s'est continuée ensuite pendant qu'on a élevé progressivement jusqu'à 100 degrés la température du bain-marie dans lequel ce marteau était plongé. Le marteau étant refroidi vibrait moins facilement qu'avant d'avoir subi l'ébullition ; et lorsque, par un frottement forcé, on parvenait à produire en bas de la colonne liquide une vibration globulaire visible, il restait ensuite ordinairement une petite bulle gazeuse, mais qui ne tardait pas à disparaître en se dissolvant pendant son mouvement d'ascension. Après que l'on eut agité le tube pour diviser l'éther, la vibration de celui-ci put avoir lieu comme à l'ordinaire. Le diamètre intérieur du tube contenant l'éther n'est que

de 4 millimètres et demi, tandis que celui du marteau d'alcool est double, c'est-à-dire de 9 millimètres. Cependant le point d'ébullition du marteau d'éther n'a pas différé beaucoup de celui qui a lieu sous la pression atmosphérique. L'ébullition de l'éther se fait d'ailleurs d'une manière assez régulière pendant que le tube est plongé dans l'eau chaude, ce qui autoriserait à penser que la porosité de ce liquide est plus constante que celle de l'alcool.

Les chimistes savent qu'une dissolution aqueuse de sulfate de soude, quand elle est saturée, cristallise assez promptement à l'air en se refroidissant, mais que dans le vide cette même dissolution ne cristallise pas.

On croyait que la cristallisation dépendait de la pression atmosphérique, mais M. Gay-Lussac a fait voir qu'il suffisait de mêler à la dissolution placée dans le vide d'un baromètre quelques bulles d'air ou d'autres gaz pour que cette dissolution ne tardât pas à se concréter, d'où ce savant chimiste a conclu que la cristallisation dépendait d'une cause inconnue.

Dans la vue de découvrir cette cause, j'ai examiné avec soin les vibrations de la dissolution lorsqu'elle est enfermée dans un petit tube dont on a chassé l'air comme d'ordinaire.

Or, ce marteau hydraulique m'a paru susceptible de vibrer par le frottement très long-temps après qu'on avait disjoint sa colonne liquide par le choc du tube sur un corps dur, ce qui autorise à soupçonner que la dissolution est de nature poreuse et que son adhérence contre les parois du tube n'est pas très grande. Si l'on fait produire au liquide des battemens répétés, comme par

exemple en tenant le tube de la main droite pendant qu'on frappe sur celle-ci de la main gauche à plusieurs reprises, on remarque qu'après un nombre suffisant de battemens, le liquide est troublé par des nuages poudreux qui, vus à la loupe, ne sont formés que de bulles gazeuses d'une ténuité extrême, ce qui semblerait indiquer que la dissolution est susceptible de prendre facilement un accroissement de porosité.

Le marteau, ayant été chauffé dans un bain-marie, s'est mis en ébullition aussi facilement pour le moins qu'un marteau d'eau ordinaire. Après que le tube a été refroidi, les battemens étaient devenus plus difficiles à produire qu'avant l'action de la chaleur; cependant ils pouvaient encore avoir lieu. Ayant ensuite, par l'agitation, mêlé le liquide avec l'air dilaté contenu dans le haut du tube, et laissé ce tube en repos pendant une heure environ, j'ai remarqué alors que si je le frottais de manière à produire dans le bas de la colonne des vibrations globulaires très visibles, celles-ci, dès qu'elles cessaient d'avoir lieu, ne laissaient aucune trace de bulles gazeuses, ce qui indique que ce liquide n'abandonne pas facilement l'air dilaté qu'il tient en dissolution.

D'après ces observations, on peut donc présumer que la cristallisation du sulfate de soude par le contact de l'atmosphère a pour cause principale la modification particulière que ce contact fait subir à la porosité du liquide, lequel condense probablement un peu d'air comme les corps poreux condensent les gaz, et procure ainsi au sulfate le genre de porosité qui lui est nécessaire pour se solidifier.

Avec un marteau contenant une dissolution de car-

bonate de soude j'ai remarqué : 1° que les cristaux formés dans le liquide par le refroidissement avaient, au lieu de la forme ordinaire de ce carbonate alcalin, celle d'aiguilles extrêmement déliées; 2° que la dissolution, quoique saturée sous une température de 40 degrés environ, restait liquide en majeure partie après son refroidissement; 3° et enfin que si je laissais entrer l'air dans le tube en cassant le bout effilé du marteau, il se formait peu à peu en quelques jours, dans la colonne liquide, à partir de son sommet, de gros cristaux ordinaires de carbonate de soude, quoique l'on eût pris les précautions nécessaires pour que cette colonne n'éprouvât pas d'évaporation ni de changement de température. Il paraîtrait donc que la dissolution de carbonate de soude peut se concréter en subissant quelques modifications de porosité.

Dans le cours des recherches que j'ai faites pour savoir si d'autres dissolutions convenablement chargées pourraient aussi cristalliser par l'influence du contact de l'air, il m'a paru que celle d'alun jouissait de cette propriété d'une manière remarquable; car avec un marteau de ce liquide la cristallisation s'est manifestée peu d'instans après que l'on eut cassé le bout effilé du tube.

Les mêmes recherches m'ont conduit à reconnaître que la dissolution de nitre, pendant son refroidissement, cristallisait dans le vide comme sous la pression atmosphérique.

Qu'il en était à peu près de même pour le sulfate de protoxide de fer.

Et qu'enfin avec le temps il se formait dans un marteau de sirop de sucre un assez grand nombre de cristaux

dont la plupart avaient une transparence et une pureté de forme remarquables.

Il serait sans doute curieux que les moyens à l'aide desquels on parvient à conserver à l'eau sa liquidité, tout en abaissant sa température jusqu'à 12 degrés au-dessous de zéro, comme l'a fait M. Gay-Lussac, eussent principalement pour effet d'empêcher momentanément le liquide de prendre l'état de porosité qui lui est nécessaire pour se concréter; et que cette porosité solidifiante pût se manifester ensuite par l'effet des vibrations à l'aide desquelles on détermine la congélation; vibrations qui semblent devoir rendre au liquide sa densité naturelle, comme le choc rend à la tige métallique, dont nous avons parlé (n° 3), sa longueur primitive.

On sait que l'air mêlé à l'eau favorise sa congélation, et que le limon produit un effet analogue. Il y a quelques raisons de croire que l'influence de ce dernier est due principalement aux parties gazeuses dont il est imprégné; car j'ai remarqué qu'avec un marteau d'eau dans lequel j'avais introduit de la craie en poudre, la vibration globulaire pouvait avoir lieu par le frottement long-temps après qu'on avait mêlé l'eau avec l'air dilaté contenu dans le haut du marteau, ce qui ne permet guère de douter que le limon crayeux n'entraîne quelques bulles gazeuses dans le dépôt qu'il forme au bas de la colonne hydraulique.

J'ai obtenu les mêmes résultats à peu près avec un marteau d'eau dans lequel j'avais mis du plâtre en poudre qui avait été cuit; mais lorsque, par des secousses suffisamment répétées, on était parvenu à faire remonter les bulles à la surface supérieure de la colonne hydrau-

lique, de façon qu'ensuite le marteau ne résonnât plus par le frottement, on remarquait qu'au bout d'un certain temps de repos, dix à douze jours environ, le marteau reprenait la propriété sonore qu'il avait perdue, ce qui donne lieu de penser qu'il se formait dans le dépôt quelques bulles gazeuses.

Avec le ciment de Pouilly, enfermé dans un autre marteau d'eau, j'ai observé le même phénomène.

Lorsqu'on élève la température d'un marteau d'eau, même à l'aide d'un bain-marie chauffé progressivement, l'ébullition du marteau se manifeste pour l'ordinaire brusquement et sans l'apparition préalable de petites bulles gazeuses, comme on en voit avec l'eau ordinaire. J'ai remarqué cependant que l'ébullition d'un marteau d'eau, dans lequel j'avais mis de la limaille de platine, commençait par le dégagement de quelques petites bulles, mais seulement après que le marteau avait été abandonné en repos pendant environ un mois. J'ai rapporté (n° 2) qu'un petit marteau d'eau, lorsqu'il a été mis en ébullition au bain-marie pendant un temps suffisant, ne vibre plus par le frottement comme auparavant, quoique les disjonctions de sa colonne hydraulique aient lieu lorsqu'on frappe le tube sur le marbre. J'ai reconnu qu'il en est autrement avec le marteau lorsqu'il contient un dépôt de matières pulvérulentes; en sorte qu'immédiatement après les disjonctions produites par le choc, le marteau, malgré l'ébullition à laquelle il a été soumis, peut vibrer lorsqu'on le frotte convenablement, ce qui indique que les matières du dépôt, après qu'elles ont été disjointes, conservent plus long-temps que l'eau pure un reste d'écartement propre à favoriser la

vibration globulaire, et autorise à penser que le dépôt, malgré l'ébullition prolongée, recèle toujours quelques parties gazeuses, ou bien qu'il conserve une certaine tendance à reprendre son état primitif de porosité. J'ai remarqué qu'un marteau de sirop sucré très épais ne perdait pas non plus sa propriété de vibrer facilement lorsqu'on le faisait bouillir par la chaleur d'un bain-marie.

En frottant entre mes doigts un petit marteau de mercure qui avait été purgé d'air et d'humidité le mieux possible, je produisais toujours très facilement sa vibration globulaire. Mais il n'en était pas de même d'un autre marteau mercuriel dans lequel j'avais introduit un peu d'eau; pour le faire résonner sans obstacle, j'étais obligé de le choquer préalablement, surtout lorsqu'il avait été abandonné debout pendant plusieurs jours, et qu'avant ce repos on avait renversé le marteau à plusieurs reprises, de façon que toute la surface intérieure du tube fût mouillée par l'eau. J'ai pu cependant le mettre assez facilement en vibration après que j'eus fait remonter l'eau du tube au sommet de la colonne mercurielle; il a suffi pour cet effet de plonger pendant quelque temps le bas du marteau dans un bain-marie en ébullition.

L'arrangement que prennent les globules et la place qu'ils occupent dans la colonne vibrante d'un petit marteau d'eau ou d'autre liquide sont très variables. On remarque cependant qu'avec un marteau de mercure, les globules produits par la vibration sont ordinairement répartis sur toute la longueur de la colonne mercurielle.

Avec un marteau d'eau contenant plusieurs petites

pierres arrondies, la vibration globulaire du liquide avait lieu sans que l'on eût besoin de communiquer préalablement au tube un choc comme au petit marteau hydraulique ordinaire.

D'après cette observation et plusieurs des précédentes, ne serait-on pas fondé à soupçonner que les concrétions lithoïdes de l'oreille interne ou labyrinthe peuvent faciliter les vibrations globulaires du liquide dans lequel ces corps sont suspendus, et que les concrétions pierreuses découvertes par M. le docteur Breschet dans l'organe auditif de l'homme et de tous les animaux vertébrés pourraient également favoriser les vibrations de l'humeur dans laquelle ces pierres sont contenues.

(Académie des Sciences, séances des 8 juillet et 26 août 1833.)

Considérations diverses sur la Vibration sonore des Liquides;

Par M. Cagniard-Latour.

Rappelons ici que l'appareil musical désigné dans ce Mémoire sous le nom d'*éprouvette* est un simple tube de verre fermé par en bas, et que ce tube étant rempli d'eau produit, lorsqu'on le frotte avec un drap mouillé, un son résultant principalement des vibrations longitudinales de la colonne hydraulique, lequel est d'environ 790 vibrations simples par seconde quand la hauteur du tube est d'un mètre.

J'ai pensé que si je parvenais à faire résonner l'eau

dans un tube de la même longueur, mais ouvert par les deux bouts, je devrais produire un son répondant à l'octave aiguë du précédent, c'est-à-dire ayant un nombre double de vibrations dans le même temps, et qu'obtenir un pareil résultat ce serait démontrer que dans certains cas il y a beaucoup d'analogie entre la vibration des liquides et celle des corps gazeux, puisque, comme on le sait, un tuyau de flûte bouché octavie lorsqu'on le débouche.

Les tentatives que j'ai faites pour produire ce son hydraulique avec un tube droit ordinaire que je frottais pendant qu'il était plongé dans l'eau, n'ont eu aucun succès, ce qui indiquerait qu'avec un pareil tube la vibration globulaire n'est que très peu sensible; et cependant, en faisant vibrer sous l'eau de la même manière, une éprouvette, c'est-à-dire un tube bouché par un bout, le son hydraulique se produisait comme d'ordinaire à peu près.

Mais ensuite j'ai courbé, par l'action de la chaleur, le tube ouvert par les deux bouts, de manière à lui donner la forme d'un siphon à branches égales, et j'ai eu la satisfaction de reconnaître que ce siphon, lorsqu'il est rempli d'eau et mis en vibration par un frottement convenable, rend un son hydraulique correspondant à l'octave aiguë du son que produisait un autre siphon semblable, mais dont l'une des branches était fermée comme un tube éprouvette.

Ainsi se trouverait constatée l'analogie dont nous venons de parler, et d'après laquelle on conçoit aisément que les poissons jouissent de la faculté d'entendre, quoique dans divers cas l'organe auditif de ces animaux

ne contienne pas de corps gazeux (1), ainsi que le démontrent les recherches de M. le docteur Breschet, et le savant rapport que M. Duméril a fait à l'Académie des sciences, le 8 octobre 1833, sur ces travaux.

Quoique le son hydraulique d'une éprouvette soit, pour l'ordinaire, d'autant plus grave que la colonne liquide est plus longue, j'ai remarqué cependant que si l'on allonge cette éprouvette en la raccordant avec un tube ordinaire du même calibre, à l'aide d'un manchon de gomme élastique soutenu par une enveloppe de toile convenablement ficelée, on peut, lorsque ce système est tenu verticalement et rempli d'eau, lui faire rendre à peu près le même son hydraulique qu'auparavant, lors même que, par l'allongement dont nous venons de parler, la nouvelle colonne d'eau se trouve trois fois plus haute qu'elle n'était d'abord; il paraîtrait donc que la vibration globulaire n'a guère lieu que dans le tube inférieur, et qu'elle s'arrête en quelque sorte dans la jointure des tubes, c'est-à-dire à la partie de l'appareil où le liquide

(1) Nous avons démontré, dit M. Breschet, que dans beaucoup de poissons chondroptérygiens, et particulièrement dans les raies, il y avait des conduits ouverts à l'extérieur par lesquels une communication est établie entre le milieu où se trouve le poisson, soit qu'il occupe le fond de la mer, soit qu'il vienne à la surface de l'eau, et les cavités du labyrinthe membraneux. Dans beaucoup de poissons osseux, et spécialement dans les cyprins, les Clupes, etc., il y a une communication entre la vessie aérienne ou natatoire et les poches de ce même labyrinthe membraneux. Un fluide aériforme peut donc chez ces poissons parvenir dans les cavités profondes de l'oreille, mais on ne voit rien de semblable dans les mammifères, les oiseaux, etc.

s'appuie sur des parois beaucoup moins rigides que celles de l'éprouvette.

J'ai remarqué d'ailleurs que si, dans certains cas, quelques petites bulles d'air mêlées à un liquide favorisent sa vibration globulaire comme avec le marteau d'eau indiqué n° 3 ; dans d'autres cas, ces bulles, lorsqu'elles sont trop grosses, peuvent diminuer beaucoup l'intensité du son hydraulique.

J'ai fait vibrer des colonnes égales de différens liquides contenus dans des éprouvettes toutes semblables à peu près, tant par la hauteur et le calibre que par l'épaisseur des parois.

Parmi les liquides plus denses que l'eau, j'ai trouvé que les uns étaient plus aigus et les autres plus graves que ce liquide, pourvu qu'ils ne continssent pas de bulles gazeuses. Les premiers sont le sous-carbonate de potasse à 22 degrés et l'hydrochlorate calcaire à 31 degrés. Parmi les seconds, je citerai l'acide sulfurique à 66 degrés, le sulfure de carbone et le mercure ; j'ajouterai que l'hydrure de soufre, quoique plus dense que l'eau, m'a paru donner le même son.

Parmi les liquides moins denses que l'eau, j'ai reconnu également que les uns étaient plus aigus et les autres plus graves que ce liquide ; les premiers sont l'ammoniaque et l'alcool, tous deux à 22 degrés ; les seconds sont l'alcool à 36 degrés (1), l'essence de térébenthine et l'éther sulfurique.

J'ai remarqué en outre qu'une éprouvette ayant la même hauteur et le même calibre que les précédentes,

(1) On trouvera sans doute extraordinaire que l'alcool à 36°,



mais des parois beaucoup plus épaisses, rendait l'eau plus grave que de coutume, mais qu'elle produisait sur le mercure l'effet contraire ; que cependant les différences de ton étaient beaucoup moins grandes avec l'eau qu'avec le mercure. Malgré l'influence que le verre d'une éprouvette paraît exercer sur le son du liquide qu'elle contient, on peut présumer cependant qu'à l'égard de l'eau cette influence est en général assez limitée, puisqu'à l'aide d'une éprouvette courbe ouverte par les deux bouts, ou d'une pipette sifflante de la même longueur, on obtient, dans certaines circonstances, un son qui, sous le rapport du nombre synchrone des vibrations, ne diffère pas beaucoup du son théorique (1); en effet, la moyenne des expériences que j'ai faites avec des tubes de divers calibres et d'un mètre de longueur me donne un son hydraulique d'environ 1550 vibrations simples par seconde, nombre qui n'excède que de 50 celui du son théorique.

Une dissolution de sucre dans l'alcool aqueux m'ayant paru donner le même son que l'eau, lorsque les deux liquides avaient des densités égales à la température de 10 degrés centigrades ; j'ai chauffé jusqu'à 60 degrés les

---

quoique plus grave que l'eau, puisse, lorsqu'on l'affaiblit jusqu'à 22° en le mêlant avec elle, produire cependant alors un liquide plus aigu que l'eau.

(1) Dans l'un de mes anciens Mémoires, j'ai appelé *son théorique* celui que l'on trouve en l'évaluant par la vitesse avec laquelle le son se propage dans l'eau, et en supposant, d'après les expériences de M. Beudant, que cette vitesse soit de quinze cents mètres par seconde. (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXVI, p. 241.)

tubes contenant chacun de ces liquides, pour savoir ce qui en résulterait; les colonnes hydrauliques se sont allongées en se dilatant, comme on le conçoit aisément, mais l'allongement de la liqueur alcoolique a été double au moins de celui de l'eau, et en même temps le son de la première liqueur est devenu plus grave, tandis que celui de l'eau était au contraire sensiblement plus aigu qu'auparavant; ce qui autoriserait à soupçonner que la compressibilité, sous un même poids, a pu se modifier autrement dans l'un des liquides que dans l'autre, c'est-à-dire augmenter dans le premier et diminuer dans le second.

Enfin il m'a paru que l'alcool à 22 degrés donnait un son plus grave que l'ammoniaque de même densité. Mais j'ai fait remarquer, dans le Mémoire cité, que le son hydraulique d'une éprouvette devient plus grave lorsqu'on mêle des bulles d'air au liquide qu'elle contient; or, cet abaissement du son provient évidemment de ce que la colonne liquide, par son mélange avec l'air, est devenue plus compressible qu'auparavant. On peut donc présumer que si l'alcool donne un son plus grave que l'ammoniaque de même densité, comme nous venons de l'indiquer, c'est que la compressibilité du premier liquide est plus grande que celle du second.

Quoique le son hydraulique d'un tube éprouvette rempli d'eau soit ordinairement de 790 vibrations environ, lorsque la hauteur du tube est d'un mètre, j'ai reconnu cependant que le son de l'eau pour cette même hauteur peut varier dans certaines circonstances; ainsi, par exemple, qu'il est plus grave lorsque la longueur du tube excède beaucoup celle de la colonne d'eau, ou

que le tube est d'un très petit calibre, comme de deux millimètres, ou enfin lorsqu'il est élargi par en bas; et j'ai remarqué qu'au contraire le son est plus aigu lorsque le tube est d'un très gros calibre, comme de trente millimètres, ou qu'il est rétréci par en bas.

Quand la hauteur du tube excède celle de la colonne d'eau, mais de façon que la colonne aérienne contenue dans le tube rende, lorsqu'on la fait vibrer par le souffle de la bouche, le même son que la colonne liquide, on remarque que le son hydraulique a plus d'intensité que d'ordinaire, et qu'il suffit même, pour le distinguer, de donner avec le doigt un léger choc au bas du tube. Il paraîtrait donc que, dans ce cas, la colonne aérienne sert en quelque sorte de table d'harmonie à la colonne d'eau, ce qui se conçoit aisément, l'une et l'autre pouvant, à raison de leur accord, vibrer simultanément.

Une éprouvette que j'avais ajustée au robinet d'un réservoir d'air comprimé produisait, lorsque l'on faisait communiquer cet air avec l'eau du tube, un son hydraulique plus aigu qu'avant cette communication; j'ai observé le même effet avec une éprouvette qui contenait du mercure au lieu d'eau.

Un tube éprouvette de 96 centimètres de longueur, 2 millimètres de calibre, et dont les parois n'avaient que très peu d'épaisseur, donnait, étant rempli d'eau qui avait subi l'ébullition, un son de 784 vibrations. J'ai vidé ensuite ce tube et courbé sa partie inférieure à peu près comme le limaçon de l'oreille humaine. Ce tube ainsi contourné, étant rempli d'eau comme auparavant, donnait un son de 736 vibrations, c'est-à-dire un peu moins aigu que le précédent, mais il était difficile à distin-

guer à cause de son peu d'intensité. On pouvait en outre faire produire au même appareil un son de 1088, c'est-à-dire une note de quinte, laquelle était assez brillante, Il est à remarquer que le tube, lorsqu'il était droit, ne donnait pas de quinte du son principal. Il paraîtrait donc que la courbure dont nous venons de parler exerce une certaine influence sur le son hydraulique du tube, influence qui paraît être plus favorable aux sons aigus qu'aux sons graves.

J'ai remarqué que si je tenais suspendue dans l'eau d'un verre d'harmonica une petite planche de métal ou de bois dur, je pouvais, en frappant avec un petit marteau sur l'extrémité supérieure de la planche, faire résonner le verre; mais que si l'eau contenait des bulles gazeuses, cette résonnance n'avait pas lieu. J'ai observé la même différence acoustique entre deux autres verres à l'unisson, l'un qui contenait du mercure mouillé d'un peu d'eau, et l'autre du mercure sec; et lorsqu'on frappait immédiatement ces deux verres avec un corps dur, on distinguait sans peine que le son du premier verre se prolongeait davantage que celui du second.

J'ai remarqué enore que si, après avoir empli d'eau la pipette sifflante décrite au commencement de ce Mémoire, on plonge le bout inférieur de cet instrument dans une carafe pleine d'eau, la pipette, lors du sifflement hydraulique qu'elle produit en se vidant, fait résonner quelquefois le verre de la carafe, mais que cette résonnance n'a pas lieu quand l'eau de la carafe contient des bulles gazeuses.

Si l'on brise, à l'aide d'une pince, la queue d'une larme batavique plongée dans l'eau d'un gobelet de verre

mal recuit, quoique la larme ne soit point appuyée contre le gobelet, celui-ci se casse ordinairement par l'effet de la commotion que le verre batavique, en éclatant, communique à l'eau, tandis que si le liquide contient des bulles gazeuses, la rupture du gobelet n'a pas lieu.

J'ai répandu un peu de sable fin sur une planche rectangulaire et mince de sapin, dont les parties dures et compactes formaient des raies à peu près parallèles à l'une des arètes de la planche; j'ai ensuite appliqué convenablement à cette planche de petits coups avec un corps dur pendant qu'elle était appuyée contre un obstacle résistant; en peu d'instans le sable s'est rassemblé sur les raies comme sur des lignes nodales, ce qui indiquerait que les ébranlemens communiqués à la planche faisaient vibrer principalement les parties les plus poreuses du bois.

En frappant avec un petit maillet de bois deux cylindres d'eau congelée, l'un compacte et l'autre contenant un très grand nombre de petites cavités, j'ai distingué sans peine que le premier cylindre était plus sonore que le second. Cette différence à laquelle on pouvait s'attendre, semblerait indiquer que les corps solides, pendant leur résonnance, peuvent être, comme les liquides, le siége de vibrations globulaires ou vésiculaires. On conçoit en effet qu'avec un milieu solide en vibration, les mouvemens moléculaires n'ayant lieu que dans des limites très rétrécies, les contractions périodiques des pores ou cavités ne doivent produire des coups très marqués qu'autant que les parois des cavités se rapprochent extrêmement, à peu près comme lorsque deux surfaces

solides se rencontrent de manière à produire le bruit d'un choc. Or, il est aisé de comprendre que, dans le cas où les globules sont assez volumineux pour être visibles, ils ne doivent guère contribuer à l'effet sonore, leurs parois vésiculaires étant trop écartées pour engendrer des coups ou battemens bien marqués; et il est clair que si les globules visibles sont très multipliés, comme dans le second cylindre de glace, ils doivent nuire beaucoup à sa résonnance moléculaire. Il semble d'ailleurs possible que les parties les plus compactes du cylindre poreux restent à peu près nodales, et que ce soit aussi une des causes de son peu de sonorité.

Je rappelerai ici que la résonnance hydraulique d'un petit marteau d'eau ne se manifeste d'ordinaire qu'au moment où l'on voit des disjonctions se produire dans sa colonne liquide, c'est-à-dire lorsque cette colonne éprouve en vibrant des augmentations et diminutions alternatives de volume. Or, une chose digne de remarque, et qui, conjointement avec l'observation précédente, autoriserait à penser que la vibration globulaire entre pour une très grande part dans la résonnance des corps, c'est que cette résonnance est peu marquée avec ceux dont les vibrations ne s'exécutent que par des changemens périodiques de forme sans variations sensibles de densité.

Ainsi j'ai reconnu que la gelée tremblante, dont les oscillations ou changemens alternatifs de forme ne rendent pas de son à l'air libre, comme on le sait, pouvait produire des battemens et résonner à peu près comme les liquides, lorsqu'elle est contenue dans un tube éprouvette, à l'aide duquel cette gelée se trouve alors

placée dans des conditions propres à favoriser sa vibration globulaire.

Une corde de matière animale, amollie par l'eau, n'a qu'une faible résonnance; aussi ai-je reconnu qu'une pareille corde, lorsqu'on la soumet à une petite extension, ne diminue pas sensiblement de densité, tandis qu'il n'en est pas de même des cordes éminemment sonores, lesquelles doivent en vibrant augmenter et diminuer alternativement de volume, comme je l'ai indiqué en rendant compte à l'Académie (le 24 décembre 1827) de mon expérience relative à l'allongement momentané d'un fil de laiton de deux mètres. A l'aide de cette expérience, j'ai démontré que, par une extension de six millimètres, ce fil élastique, tout en diminuant de diamètre, augmentait cependant de volume d'une quantité représentée par la moitié de la portion cylindrique dont il était allongé, résultat qui s'accorde avec celui que M. Poisson, occupé de son côté, dans le même temps que moi, d'une question analogue, a trouvé par le calcul, comme le prouve la démonstration qu'il a donnée (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXVI), et à l'occasion de laquelle ce célèbre géomètre a décrit mon expérience.

Enfin ne sait-on pas qu'une flûte d'orgue résonne dans certaines circonstances d'une manière remarquable par l'effet des condensations et dilatations alternatives de sa colonne aérienne, et ne doit-on pas croire que ces mouvemens sont accompagnés de vibrations globulaires? Cependant si quelques doutes pouvaient s'élever à cet égard, ne se détruisent-ils pas lorsque l'on considère : 1° que la pipette sifflante, devenant sonore par l'action

d'un courant, a, sous ce rapport, de l'analogie avec une flûte d'orgue; 2° que cette pipette, pouvant, ainsi que je l'ai fait remarquer, rendre le même son hydraulique qu'une éprouvette courbe de même longueur, est comme cette dernière très probablement le siége de vibrations globulaires pendant sa résonnance; et 3° que, dans mon mémoire sur le sifflet de la bouche (*Journal de Physiologie* de M. Magendie, t. x, p. 180), j'ai démontré que le son d'un tuyau de flûte devait à son état naissant résider dans la colonne aérienne du tuyau.

Une lame très mince de liége m'ayant paru, à l'aide du microscope, ressembler à un morceau de dentelle ou de toile très claire, comme on pouvait s'y attendre d'après la texture celluleuse qu'ont ordinairement les écorces, j'ai fixé deux bouchons de liége, l'un dans un tube éprouvette, et l'autre dans un petit marteau d'eau, présumant que cette substance poreuse et facilement compressible pourrait exercer des influences très différentes sur le son hydraulique de chacun de ces tubes; le son aigu de l'éprouvette avait en effet par ce moyen beaucoup moins d'intensité que d'ordinaire, en même temps qu'on ne le produisait qu'avec peine; tandis que le son grave du marteau d'eau, quoique ayant changé de timbre, se manifestait très facilement, c'est-à-dire, sans que l'on eût besoin de communiquer au tube un choc préalable.

M. Poisson, dans son Mémoire inséré aux *Annales de Chimie et de Physique*, août 1830, a fait sentir que la compressibilité des liquides a beaucoup d'analogie avec celle des corps solides parfaitement élastiques.

D'après cette analogie et les expériences dont nous

venons de rendre compte, on conçoit que l'eau contenue dans un verre d'harmonica vibre avec lui tout en modifiant sa résonnance ; mais on comprend en même temps que, si l'on remplace l'eau par un liquide gazeux, celui-ci étant disjoint dans plusieurs de ses parties et très compressible, ne pourra pas s'identifier avec le verre, sur lequel il devra peser alors à peu près comme l'étouffoir sur la corde d'un piano. On sait en effet, depuis longtemps, sans que l'on ait pu jusqu'à présent l'expliquer d'une manière satisfaisante, qu'un verre rempli de vin mousseux ne résonne que très imparfaitement tant que l'effervescence du liquide a lieu.

Plusieurs de nos observations n'autorisent-elles pas à présumer que, si l'oreille de certaines espèces amphibies est construite de façon que l'air contenu dans la caisse tympanique peut, ainsi que le fait remarquer M. Breschet, être remplacé par l'eau, lorsque l'animal est plongé sous ce liquide, c'est afin que l'individu ait la faculté de procurer à la partie fluide de son système auditif une élasticité plus analogue à celle du milieu qu'il habite alors, et de pouvoir ainsi percevoir plus facilement et plus nettement les vibrations.

Nous terminerons ce Mémoire par les réflexions suivantes sur l'oreille humaine, que, d'après sa structure compliquée, on doit croire susceptible de recevoir les ébranlemens les plus variés qui puissent être produits dans l'atmosphère.

Si l'on considère que l'eau vibrant dans un verre d'harmonica ne donne pas de son hydraulique appréciable, et qu'au contraire cet effet sonore paraît susceptible de se produire facilement avec l'eau contenue dans

des vases ayant la forme de tubes ; qu'en outre la rigidité des parois semble favorable à la vibration globulaire, et qu'enfin c'est dans les tubes courbés en siphon que le mouvement vibratoire de l'eau paraît avoir le plus d'analogie avec celui des fluides élastiques, ne devra-t-on pas trouver remarquable : 1° que l'humeur liquide de notre oreille interne soit contenue en partie dans des espèces de tubes; 2° que ces tubes ou canaux soient osseux et par conséquent de matière rigide; 3° enfin, que certains de ces tubes, tels que les canaux semi-circulaires, aient précisément une courbure assez analogue à celle d'un siphon.

Ajoutons que, suivant toute apparence, le labyrinthe osseux, à raison de sa rigidité, ne vibre pas sensiblement; qu'ainsi les liquides et autres substances qu'il contient ne s'en trouvent que dans des conditions plus favorables pour éprouver l'action des vibrations recueillies par l'oreille externe : ce qui viendrait fortement à l'appui des idées émises par M. Breschet, relativement au rôle important que, suivant ce savant physiologiste, le labyrinthe membraneux doit jouer dans les fonctions de l'audition.

Je joins à la suite de ces considérations quelques fragmens extraits du beau Mémoire que M. Breschet a publié dans les *Annales des Sciences naturelles* d'août 1833, fragmens par lesquels on verra que ce savant a jugé utile d'insérer ma note dans son Mémoire, plusieurs des observations qu'elle contient lui ayant paru susceptibles d'intéresser ceux qui se livrent à l'étude de l'audition.

Les personnes qui, après avoir lu mes considérations dans le Mémoire que je viens de citer, verront ensuite

celles-ci, remarqueront qu'elles contiennent un plus grand nombre d'observations, surtout relativement aux modifications que les bulles gazeuses, mêlées à un liquide, peuvent produire dans sa propriété conductrice des vibrations.

D'après l'ensemble des faits rapportés dans cette seconde rédaction, il est facile de concevoir que, si, par des circonstances particulières, il venait à se former dans le liquide de notre oreille interne quelques bulles gazeuses, il n'en faudrait pas davantage pour produire d'assez grands changemens dans nos facultés auditives, surtout si d'habitude le labyrinthe ne contient pas de fluides élastiques.

Un mûr examen est évidemment nécessaire pour déterminer quel genre de remède on pourrait apporter à un pareil dégagement, si toutefois il a lieu; j'ai pensé cependant qu'il était utile dès à présent d'en dire un mot, afin de provoquer à ce sujet les investigations de ceux qui se livrent à l'art de guérir.

De l'Audition considérée sous le rapport physiologique;

PAR M. BRESCHET.

§ 223. Pendant l'impression de ce Mémoire, M. Cagniard-Latour (1) a communiqué à l'Académie royale des Sciences un travail dans lequel il déclare avoir trouvé la

(1) *Recherches sur la résonnance des liquides, et Descrip-*

raison de la présence des otolithes et des otoconies dans les poches du labyrinthe membraneux des animaux vertébrés. Voici les propres paroles de ce physicien : « Avec « un marteau d'eau contenant plusieurs petites pierres « arrondies, la vibration globulaire du liquide avait lieu « sans que l'on eût besoin de communiquer préalable- « ment au tube un choc comme au petit marteau hydrau- « lique ordinaire.

« D'après cette observation et plusieurs autres con- « tenues dans ce Mémoire, ne serait-on pas fondé à « soupçonner que les concrétions lithoïdes de l'oreille « interne ou labyrinthe peuvent faciliter les vibrations « globulaires du liquide dans lequel ces corps sont sus- « pendus, et que les concrétions pierreuses découvertes « par M. le docteur Breschet dans l'organe auditif de « l'homme et de tous les animaux vertébrés pourraient « également favoriser les vibrations de l'humeur dans « laquelle ces pierres sont contenues ? »

§ 224. Quoi qu'il en soit de ce raisonnement, sans vouloir nous prononcer sur sa justesse, il prouve qu'il est bon de constater d'abord les faits, et que tôt ou tard, infailliblement, arrive avec les progrès de la science l'explication des phénomènes, laquelle primitivement ne pouvait pas être donnée.

§ 225. Nous nous arrêterons où les faits cessent de

---

tion d'une nouvelle espèce de vibrations (vibration globulaire); lues par M. Cagniard-Latour à l'Académie des Sciences de Paris, les 8 juillet et 26 août 1833. (Voyez *l'Institut*, journal des Académies et Sociétés scientifiques, etc., n° 17, 7 septembre 1833.)

nous guider, et nous ne chercherons pas dans ce Mémoire à assigner à chacune des parties du labyrinthe la part respective qu'elle prend dans le phénomène de l'audition. Déjà nous croyons avoir déterminé avec plus de rigueur qu'on ne l'avait fait avant nous, l'importance du vestibule. Nous avons commencé à étudier par une série d'expériences physiologiques, sur les animaux vivans, quelles sont les fonctions spéciales des canaux demi-circulaires et du limaçon (1), et nous en ferons le sujet d'un autre Mémoire que nous espérons pouvoir présenter bientôt à cette Académie (2).

---

(1) Par une traduction augmentée de notes, que nous avons donnée de l'ouvrage de M. le docteur Esser, nous avons fait connaître l'état de la science jusqu'au moment où nous avons entrepris nos expériences. Ce travail nous dispensera de tout historique; nous dirons seulement qu'au moment où nous avons publié le mémoire de M. Esser, nous ne connaissions pas les expériences faites si habilement par M. le docteur Flourens, et qui forment la base d'un Mémoire des plus curieux et d'un haut intérêt en physiologie.

(2) Des expériences très récentes de M. Cagniard-Latour semblent devoir placer ce physicien sur la voie qui mènera à déterminer les usages des canaux semi-circulaires, et à faire connaître la cause de la courbure de ces canaux osseux et des tubes membraneux qu'ils renferment.

Nous joignons ici les renseignemens que nous devons à ce savant; mais les expériences qu'il nous indique dans sa note, paraissent appartenir bien plutôt au mode de production des sons et des vibrations globulaires, qu'au mode de transmission des ondes sonores aux canaux et aux tubes semi-circulaires, ainsi qu'au mode de réception de ces ondes sonores par ces mêmes organes. Cependant nous croyons servir les physiolo-

Mémoire sur les Produits de la Distillation des Acides tartrique et para-tartrique, suivi de Considérations générales sur les Corps pyrogénés ;

PAR J. PELOUZE.

On doit à Rose la découverte de l'acide pyro-tartrique. Il la fit en examinant la liqueur connue autrefois sous le nom d'*acide tartrique empyreumatique*. Fourcroy et Vauquelin répétèrent les expériences de ce chimiste peu de temps après leur publication, et s'assurèrent d'une manière positive que l'acide pyro-tartrique jouissait de propriétés spéciales qui en faisaient un corps particulier, ainsi que l'avait annoncé M. Rose.

Depuis lors, quoique mal connu, cet acide cessa d'être l'objet de nouvelles recherches.

J'ai donc cru qu'il ne serait pas sans intérêt de rendre son histoire plus complète, et d'examiner avec soin si, par sa production et sa composition, il se rapprocherait des autres acides pyrogénés. Il me paraissait surtout important d'étudier la distillation de l'acide para-tartrique et de la comparer à celle de l'acide tartrique.

Les résultats que j'ai obtenus forment le sujet de la première partie de ce Mémoire.

---

gistes en leur donnant connaissance de ces faits, qui pourront peut-être plus tard conduire les physiciens et les physiologistes à l'entière et juste appréciation des phénomènes de l'audition.

L'acide pyro-tartrique est blanc, inodore, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, d'une saveur fortement acide, et comparable, sous ce rapport, à celle de l'acide tartrique lui-même. Il entre en fusion vers 100° et bout à environ 188. Comme son point d'ébullition est très voisin de celui auquel il commence à se décomposer, il est fort difficile de le volatiliser sans résidu.

Une dissolution concentrée d'acide pyro-tartrique ne trouble pas les eaux de chaux, de baryte et de strontiane. Elle forme dans l'acétate de plomb basique un précipité blanc, abondant, cailleboté, insoluble dans l'eau, mais très soluble dans un excès d'acétate et dans un excès d'acide. Elle ne trouble pas l'acétate neutre et le nitrate de plomb.

Les sels de mercure au *minimum* ou au *maximum*, le persulfate de fer, les sels de chaux et de baryte, les sulfates de zinc, de manganèse et de cuivre, ne sont pas précipités par l'acide pyro-tartrique libre.

La potasse forme avec lui un sel neutre très soluble, déliquescent et difficilement cristallisable. Un excès d'acide ne fait que se mêler au sel neutre, sans produire de bi-sel, comme cela a lieu avec l'acide tartrique.

Le pyro-tartrate de potasse versé dans une solution de proto-nitrate de mercure y produit un précipité blanc abondant. Il forme avec le persulfate de fer un précipité jaune chamois, soluble dans environ deux cents fois son poids d'eau; avec le sulfate de cuivre, un précipité vert qui exige à peu près la même quantité d'eau pour disparaître.

Le pyro-tartrate de potasse ne trouble pas immédiatement l'acétate neutre de plomb. Ce n'est qu'au bout

de quelques minutes, souvent même après plusieurs heures que la liqueur commence à se troubler et à laisser déposer un précipité blanc floconneux de pyro-tartrate de plomb.

Avec le sous-acétate, la précipitation est instantanée.

La distillation de l'acide tartrique, comme celle des autres acides végétaux, donne des produits très divers et en quantités très variables, suivant la température à laquelle on l'effectue.

Faite à feu nu, on obtient des huiles empyreumatiques, du gaz oléfiant, de l'eau, de l'acide carbonique, de l'acide acétique presque cristallisable, tant il est concentré, et une quantité d'acide pyro-tartrique si petite, tellement noyée d'ailleurs dans une foule de produits étrangers, que son extraction peut être considérée comme une des plus longues et des plus difficiles. Du charbon reste en abondance dans la cornue.

Entre 200° et 300°, les mêmes produits apparaissent encore, mais dans des proportions déjà fort différentes. Il y a beaucoup plus d'acide carbonique, beaucoup plus d'acide pyro-tartrique, tandis que le charbon, l'hydrogène carboné et les huiles empyreumatiques diminuent en proportion.

Entre 175° et 190°, à peine remarque-t-on des traces d'huiles. L'acide carbonique, l'eau et l'acide pyro-tartrique abondent. L'acide acétique, l'hydrogène carboné, le charbon se forment en quantité très minime. Toutefois il n'est pas possible d'éviter entièrement leur production.

Appliquant maintenant ces données à la préparation de l'acide pyro-tartrique, il est clair qu'on en obtiendra

d'autant plus, et qu'il sera dans un état d'autant plus voisin de celui de pureté, qu'on aura ménagé davantage la distillation. Ainsi, par exemple, dans le dernier cas, quand on n'a pas dépassé la température de 190°, il suffit d'évaporer le produit distillé pour qu'il donne immédiatement des cristaux d'une grande blancheur, qui n'ont plus besoin que d'être traités par un peu de charbon pour être purs ; mais la longueur de l'opération est extrême, les soins qu'elle nécessite sont de tout moment, et il vaut beaucoup mieux opérer entre 200° à 300°.

Pour extraire l'acide pyro-tartrique du liquide complexe dans lequel il se trouve dissous, on introduit ce liquide dans une cornue de verre, on le distille jusqu'à ce que le résidu ait acquis une consistance sirupeuse. On change alors les récipiens et on continue la distillation jusqu'à siccité. On expose le dernier liquide distillé à un froid très vif ou à une évaporation spontanée dans le vide. Il s'en sépare, dans les deux cas, des cristaux irréguliers encore jaunâtres et d'une odeur empyreumatique. On les soumet à la presse entre plusieurs doubles de papier joseph, on les fait redissoudre dans l'eau, et l'on traite la dissolution bouillante par un peu de noir animal. Il s'en dépose, par le refroidissement, des cristaux incolores et sans odeur d'acide pyro-tartrique pur.

L'analyse de l'acide pyro-tartrique a conduit aux résultats suivans :

I. 0,512 d'acide desséché dans le vide = 0,845 d'acide carbonique et 0,278 d'eau.

II. 0,471 *id.* = 0,785 d'acide carbonique et 0,269 d'eau. D'où l'on tire :

	I.	II.
Carbone..... =	45,63	46,08
Hydrogène... =	6,02	6,33
Oxigène..... =	48,35	47,59
	100,00	100,00

Ces nombres correspondent à la formule $C^5\ H^8\ O^4$.

C^5...	382,200	46,00
H^8...	49,917	5,96
O^4...	400,000	48,04
	832,117	100,00

D'une autre part, 0,792 de pyro-tartrate de plomb ont fourni 0,710 de sulfate; ce qui donne pour le poids d'atome de l'acide pyro-tartrique le nombre 719.

1,015 du même sel = 0,345 d'acide réel = 0,630 'acide carbonique et 0,165 d'eau.

La composition de l'acide dans le sel de plomb, déduite des nombres ci-dessus, est la suivante :

	Trouvé.	Calculé.		
Carbone.... =	52,11	C^5...	382,200	52,80
Hydrogène.. =	5,30	H^6...	37,438	5,10
Oxigène.... =	42,59	O^3...	300,000	42,10
	100,00		719,638	100,00

La formule de l'acide pyro-tartrique est donc $C^5\ H^6\ O^3 + H^2\ O$. Il contient 1 atome d'eau qu'il ne perd que lorsqu'on l'unit avec les bases.

Parmi les exemples d'isomérie les mieux constatés en

chimie organique, on doit citer en première ligne celui des acides tartrique et racémique (para-tartrique). Les analyses de M. Gay-Lussac, celles de M. Berzélius, ne permettent pas le moindre doute à cet égard.

L'action de la chaleur s'exerçant sur deux acides d'une composition semblable, mais de propriétés différentes, devait donc, quel que fût d'ailleurs son résultat, exciter un haut degré d'intérêt. L'isomérie était-elle rompue ou non? Se formait-il un nouvel acide pyrogéné? C'est ce qu'il s'agissait de démontrer.

J'ai donc entrepris de résoudre cette question, et il est résulté de mes expériences que les acides tartrique et para-tartrique se comportent de la même manière pendant leur distillation; que leur degré de décomposition est le même et qu'ils donnent l'un et l'autre un seul et même acide pyrogéné *en tout point identique*.

J'ai apporté d'autant plus de soins dans cette recherche, que les acides citrique et malique, qui sont aussi isomériques, produisent des acides pyrogénés entièrement différens par leur composition comme par leurs propriétés.

Je joins ici l'analyse et la capacité de saturation de l'acide pyro-tartrique provenant de la distillation de l'acide para-tartrique. Elles donnent une composition et un poids d'atome qui ne diffèrent pas des nombres rapportés plus haut.

1° 0,515 acide ont donné 0,280 d'eau et 0,860 d'acide carbonique.

2° 0,801 = 0,433 d'eau et 1,350 d'acide carbonique.

D'où l'on tire :

	I.	II.
Carbone........	46,17	46,58
Hydrogène......	6,02	5,99
Oxigène.........	47,81	47,43
	100,00	100, 00

La combustion du sel de plomb obtenu en versant l'acétate neutre dans une dissolution de *pyro-paratartrate* de potasse, a donné pour le poids de l'atome de l'acide le nombre 720,2.

1,772 du même sel, représentant 0,603 d'acide, ont fourni 1,143 d'acide carbonique et 0,285 d'eau; ce qui donne, pour la composition de l'acide pyro-racémique, les nombres suivans :

Carbone......	= 52,41
Hydrogène....	= 5,24
Oxigène......	= 42,35
	100,00

Observations générales sur les Acides pyrogénés.

Tous les acides végétaux fixes, c'est-à-dire qui ne peuvent être distillés sans éprouver de décomposition, sont susceptibles de donner naissance, sous la seule influence de la chaleur, à de nouveaux acides particuliers, variant, quant à leur composition et à leurs propriétés, avec la nature même des acides qui les ont produits. C'est ainsi qu'en distillant l'acide citrique, on obtient l'acide pyro-citrique; qu'en distillant les acides malique, tartrique, quinique, méconique, gallique, etc., on ob-

tient avec chacun d'eux un acide pyrogéné particulier.

Jusqu'ici il n'avait pas été possible d'entrevoir aucun rapport général, de saisir aucun lien entre l'acide pyrogéné et l'acide qui le produit. La nature excessivement complexe des corps qui prenaient simultanément naissance pendant les distillations ne permettait pas de tirer d'autre généralité que celle de la production même de ses nombreux composés; et, pour m'exprimer plus clairement, la formation du goudron, celle du charbon, du vinaigre, ou des gaz oxide de carbone et hydrogène carboné, dans la distillation de l'acide malique, par exemple, paraissaient aussi nécessaires que celle de l'acide pyro-malique lui-même, et la composition de ce dernier n'avait pas plus de rapport avec celle de l'acide malique que la composition de telle ou telle substance qu'avait engendrée la calcination.

Cependant des expériences récentes, faites d'abord sur le tannin et l'acide gallique, puis sur l'acide malique, et quelques autres acides, sont venues changer entièrement l'état de nos connaissances sur cette partie de la chimie organique.

Voici succinctement en quoi consistent les expériences :

Quand on chauffe dans un appareil convenablement disposé et à une température stationnaire de 250°, le tannin, dont la formule est $C^{18} H^{16} O^{12}$, on remarque un dégagement abondant d'un gaz qui n'est autre chose que de l'acide carbonique entièrement absorbable par la potasse; de l'eau pure ruisselle le long du col de la cornue, et à sa partie inférieure on trouve un acide fixe également pur.

L'action chimique dont il est question se représente avec exactitude par

$$3(C^{18} H^{16} O^{12}) = 6(CO^2) + 8(H^2 O) + 8(C^6 H^4 O^2)$$

$C^6 H^4 O^2$ représente l'acide méta-gallique.

A une température de 215°, l'acide gallique exprimé par $C^7 H^6 O^5$ se transforme en acide carbonique et en acide pyro-gallique, ce qu'indique $C^7 H^6 O^5 = CO^2 + C^6 H^6 O^3$.

A 250°, au lieu d'acide pyro-gallique, dont il ne se produit plus la moindre quantité, il donne de l'acide méta-gallique, de l'eau et de l'acide carbonique. On a alors $C^7 H^6 O^5 = C O^2 + H^2 O + C^6 H^4 O^2$.

A 150°, l'acide malique se transforme complètement en eau et en un acide particulier qui n'en diffère que par cette eau.

Si l'on a soin de ne pas dépasser les limites de température que j'ai indiquées, il ne se produit absolument que de l'eau, de l'acide carbonique et les acides pyrogénés dont il a été question. Ces produits compliqués qu'on voyait accompagner jusqu'ici les distillations, ne se forment pas. *La distillation est blanche*, si l'on peut s'exprimer ainsi, et la scission qu'elle détermine dans les élémens de l'acide organique est aussi nette qu'elle est simple et remarquable. On voit une matière fixe par elle-même, se transformer complètement en composés volatils, de telle sorte qu'après l'opération rien ne reste dans les vases distillatoires, ou bien l'acide pyrogéné, étant fixe lui-même, reste au fond du vase dans un état de pureté complète.

Il était curieux de chercher à généraliser ces nouvelles

distillations, d'examiner s'il ne serait pas possible, en appliquant à la décomposition des autres acides des températures constantes et aussi basses que le comporterait cette décomposition même, de produire des acides pyrogénés immédiatement purs, n'entraînant avec eux que de l'eau et de l'acide carbonique. De grandes difficultés devaient sans doute se présenter, mais n'en pourrait-on pas vaincre quelques unes, et tirer d'un certain nombre de faits bien nets et bien déterminés quelque chose de général?

L'expérience a déjà répondu à cette attente. La distillation des acides végétaux, regardée jusqu'ici comme une des opérations les plus complexes de la chimie, peut être maintenant analysée avec précision. Les produits auxquels elle donne naissance sont soumis à une seule et même loi que l'on peut exprimer de la manière suivante : « Un acide pyrogéné quelconque, plus une certaine quantité d'eau et d'acide carbonique, ou l'un seulement de ces deux composés binaires, représente toujours la composition de l'acide qui l'a produit. »

Souvent l'expérience démontre d'une manière directe et incontestable la loi dont il est question; c'est quand la distillation s'effectue à des températures assez basses, ou quand les produits qui se forment sont assez stables pour que l'acide carbonique, l'eau et la substance pyrogénée soient obtenus immédiatement purs; mais souvent aussi les distillations ne peuvent avoir lieu sans être accompagnées de matières charbonneuses et d'huiles empyreumatiques. Dans ce dernier cas, la loi ne se laisse pas démontrer d'une manière aussi simple, mais elle

n'en est pas moins vraie, ainsi qu'il me sera facile de le prouver.

Parmi beaucoup de faits que je pourrais citer à l'appui de ces assertions, j'insisterai principalement sur ceux qui sont relatifs à la distillation de l'acide malique, parce qu'ils se présentent avec un caractère de simplicité vraiment remarquable.

L'acide malique distillé à la manière ordinaire, c'est-à-dire sans mesure exacte de température, se décompose rapidement, donne beaucoup de charbon, beaucoup d'huiles empyreumatiques, d'acide acétique, de gaz oxide de carbone et d'hydrogène carboné, de l'acide carbonique, de l'eau et deux acides volatils cristallisables. Ces deux acides sont isomériques, ne diffèrent de l'acide malique que par de l'eau, et offrent exactement la composition de ce dernier dans les sels.

Sans aller plus loin, sans chercher à me rendre compte de la formation de tant de produits divers, je puis faire rentrer les deux nouveaux acides dans la loi générale, puisqu'ils ne diffèrent de l'acide malique qui les a produits que par de l'eau. Cependant, si je veux m'expliquer la formation des gaz, des huiles, du charbon, etc., j'en attribue la cause à la destruction des acides pyrogénés, et j'en trouve la preuve positive dans l'application d'une température modérée à la distillation de l'acide malique. En effet, comme je l'ai dit, je n'obtiens plus alors que de l'eau pure et les deux acides pyrogénés dans un état de pureté également parfaite.

Ainsi, pour cet exemple particulier comme pour tous les autres, quand des substances étrangères viennent s'ajouter à l'acide carbonique, à l'eau et à la substance

pyrogénée, j'en attribue la formation non pas à la matière que je distille, mais subsidiairement à la substance pyrogénée elle-même.

Ici, dans le cas que j'ai choisi, on peut démontrer rigoureusement l'exactitude de cette assertion, mais il est d'autres cas où cela est plus difficile, c'est quand l'acide pyrogéné est peu volatil, ou que, se volatilisant avec facilité, sa production n'a lieu qu'à une température élevée, circonstance pendant laquelle une partie en est toujours détruite; mais comme, d'un côté, on obtient constamment de l'eau ou de l'acide carbonique, que ces deux composés binaires, ainsi que l'acide pyrogéné, se forment toujours en quantité d'autant plus grande que la distillation a été plus ménagée, on conçoit très bien que tous les produits étrangers sont le résultat de la décomposition de la substance pyrogénée, d'autant plus que, dans tous les cas, cette substance a une composition telle, qu'en lui ajoutant de l'eau et de l'acide carbonique, elle représente l'acide qui l'a produit.

Quand un acide est volatil, il se soustrait, par sa volatilité même, à l'action de la chaleur qui tend à former un nouvel acide pyrogéné. En le combinant avec une base inorganique qui le retienne convenablement, il se comporte alors, relativement à l'action de la chaleur, comme un acide fixe, et il est soumis à la même loi.

La base minérale, pour remplir le but qu'on se propose, doit conserver l'acide volatil à une température assez élevée pour que la matière pyrogénée puisse prendre naissance, mais, d'un autre côté, elle ne doit pas le retenir à une chaleur trop forte, car alors la substance pyrogénée même serait infailliblement détruite.

C'est ainsi, pour citer un exemple, que l'acide acétique distillé sur de la baryte donne de l'esprit pyro-acétique et du carbonate de baryte, sans aucun autre produit; tandis que l'acétate de potasse, qui résiste à une température presque rouge, donne, outre le carbonate de potasse et un peu d'esprit pyro-acétique, du charbon, des huiles, et tous les autres produits de la calcination des matières organiques. Cependant c'est le même acide que l'on a soumis dans les deux cas à l'action de la chaleur; mais les circonstances sont différentes : la baryte abandonnant l'acide acétique à une température qui ne détruit pas la matière pyrogénée, celle-ci et l'acide carbonique doivent se produire sans altération, et c'est pour cela que *la distillation est blanche* dans ce cas, comme elle l'est, par exemple, dans celui de la transformation de l'acide gallique en acide pyro-gallique.

S'il n'en est plus de même quand on remplace la baryte par la potasse, c'est que l'esprit pyro-acétique se détruit à la haute température à laquelle commence la décomposition de l'acétate de potasse; et je ne puis mieux comparer cette dernière opération qu'à la distillation de ceux des acides végétaux qui, outre l'eau, l'acide carbonique et un acide pyrogéné, donnent les nombreux produits empyreumatiques que l'on connaît.

Pour se faire une idée encore plus claire de ces phénomènes, on peut regarder l'acétate de baryte et l'acétate de potasse comme formés chacun par un acide différent; l'acide du premier de ces sels éprouvera une décomposition facile de la part de la chaleur; la combustion sera *blanche* comme celle de l'acique malique. L'acide du second sel, plus difficile à décomposer

produira une combustion *noire* due à la destruction d'une grande partie de la substance pyrogénée ; ce sera le cas de l'acide mucique qui, outre l'acide pyro-mucique, donne constamment d'autres produits empyreumatiques.

Relativement à l'influence simultanée de la chaleur et des bases minérales sur les acides végétaux volatils, je ferai observer que les corps pyrogénés produits par cette réaction sont constamment neutres, et cela s'explique. L'oxide métallique retient l'acide carbonique à mesure qu'il se forme, il s'en sature, et ce qui reste constitue une substance qui ne peut être que neutre ; car si, par hypothèse, elle était acide, elle réagirait sur le carbonate, en chasserait l'acide carbonique, formerait un nouveau sel que la chaleur décomposerait de rechef, et toujours de la même manière, sans que jamais il puisse distiller d'acide pyrogéné.

De ces décompositions pourront d'ailleurs résulter des corps différens, suivant l'intensité de la chaleur, la durée de son application, suivant aussi la nature de la base minérale et sa quantité, etc. ; mais ces substances diverses rentreront néanmoins toujours dans la même classe de phénomènes. C'est ainsi que les belles expériences de M. Péligot sur la distillation du benzoate de chaux nous ont appris qu'on peut retirer à la fois de ce sel trois produits bien distincts, la benzone, la naphthaline et le bi-carbure d'hydrogène. Ces matières, ainsi que l'a démontré le même chimiste, sont dues à des pertes successives d'acide carbonique que fait l'acide benzoïque. La température à laquelle se produit la benzone est extrêmement rapprochée de celle à laquelle se décom-

pose le carbonate de chaux, d'où il suit qu'une certaine quantité de cette benzone doit se trouver en contact avec de la chaux vive, ce qui détermine une nouvelle décomposition, d'où résultent de la naphthaline et de nouvel acide carbonique.

L'origine de la production du bi-carbure d'hydrogène est absolument la même.

De son côté, M. Bussy a fait voir que les acides stéarique, margarique et oléique distillés sur la chaux donnent naissance à des produits neutres, la stéarone, la margarone et l'oléone, qui ne diffèrent des acides qui les ont produites que par une certaine quantité d'acide carbonique. La margarone reprise à son tour par de la chaux caustique, perd tout son oxigène, qui passe à l'état d'acide carbonique, et ce qui reste constitue de la paraffine, composé qui, d'après l'analyse de M. Jules Gay-Lussac, a la même composition que le gaz oléfiant.

On voit, par cet exemple, à quel degré de simplicité peuvent être finalement amenées des substances d'une composition d'abord très compliquée, puisque l'acide margarique dans 1 atome duquel il entre 35 atomes de carbone, 67 d'hydrogène et 3 d'oxigène, se change en dernier lieu en deux composés binaires, acide carbonique et hydrogène bi-carboné, dans chacun desquels 1 atome d'un élément est combiné avec 2 atomes seulement d'un autre élément.

Je pourrais multiplier beaucoup ces exemples, mais il me suffit de dire qu'il n'en existe aucun qui ne rentre dans la loi générale dont j'ai parlé, et cependant les corps pyrogénés produits par les acides fixes ou volatils sont aujourd'hui très nombreux.

Le hasard ne doit être pour rien dans ce mode de décomposition toujours identique, cependant je suis fort éloigné d'avancer que tous les corps pyrogénés à venir se rangeront nécessairement à côté de ceux que nous connaissons, quoique cela me paraisse vraisemblable.

C'est déjà beaucoup de pouvoir dire que tous ceux connus jusqu'ici sont liés aux acides qui les ont produits par des rapports constans de composition et de formation.

Il existe entre les acides végétaux fixes et leurs acides pyrogénés correspondans des rapports de capacité de saturation sur lesquels je m'arrêterai un instant, bien qu'il ne me soit pas possible de tirer de leur examen aucune vue spéculative satisfaisante.

Tantôt le poids d'atome de l'acide pyrogéné est plus considérable, tantôt il est moindre que celui de l'acide qui l'a produit.

Dans ce dernier cas, l'eau et l'acide carbonique se dégagent comme s'ils préexistaient à l'état de masse inerte dans l'acide fixe. La capacité de saturation du nouvel acide n'en est pas affectée; en d'autres termes, 1 atome d'acide organique produit 1 atome entier d'acide pyrogéné, de telle sorte que si l'on considère la saturation sous le rapport du poids d'acide nécessaire pour saturer l'unité de base, ce poids diminue dans le nouvel acide pyrogéné en proportion exacte de l'eau et de l'acide carbonique qui se sont dégagés.

C'est ainsi, par exemple, que 1 atome de malate de potasse, $Ka\ O\ C^4\ H^4\ O^4$, qui pèse 1320,57, produit 1 at. de maléate ou de para-maléate, $Ka\ O\ C^4\ H^2\ O^3$, pesant 1208,10. La différence 112,47 est précisément le

poids de l'eau qui se dégagerait, dans la supposition que l'acide malique uni aux bases se comporterait comme s'il était seul.

C'est encore ainsi que 1 atome d'acide gallique, $C^7 H^6 O^5$, donne à 220° 1 atome d'acide pyro-gallique $C^6 H^6 O^3$, plus léger que le premier du poids de l'atome d'acide carbonique qui s'est formé en même temps que lui.

On ne peut mieux comparer ces décompositions qu'à celles de l'acide hyposulfurique et des hyposulfates, car le sulfate qui provient de la calcination d'un hyposulfate est neutre dans le cas où ce dernier sel l'était lui-même, et le poids de l'atome de l'acide sulfurique qui reste uni à la potasse est nécessairement allégé du poids de l'acide sulfureux qui s'est dégagé.

D'autres fois les choses ne se passent plus de même. L'acide carbonique et l'eau diminuent le pouvoir saturant de l'acide pyrogéné dans le sens inverse des cas précédens, c'est-à-dire que son poids d'atome augmente en proportion même des pertes d'eau et d'acide carbonique. C'est le cas des acides méconique et méta-méconique; car si, comme l'a fait remarquer M. Liebig, on retranche de 1 atome d'acide méconique, $C^7 H^4 O^7$, 1 atome d'acide carbonique, $C\,O^2$, il reste $C^6 H^4 O^5$, qui est précisément un demi-atome d'acide méta-méconique.

Il faut également 2 atomes d'acide gallique pour en produire un seul d'acide méta-gallique; ce qu'exprime l'équation $2(C^7 H^6 O^5) = (C^{12} H^6 O^3 + H^2 O) + 2(H^2 O) + 2(C\,O^2)$.

L'action des températures constantes et modérées sur

les substances organiques neutres ne m'a conduit jusqu'ici à aucun résultat satifaisant. Il paraît néanmoins qu'en les distillant sur des oxides inorganiques, quelques unes sont susceptibles d'éprouver une décomposition du même ordre que celle des acides volatils. M. Fremy, qui est depuis long-temps occupé de ce sujet, fera connaître prochainement le résultat de ses expériences.

Sur la Composition de l'Huile extraite de l'Eau-de-vie de pommes de terre;

Par M. J. Dumas.

Tout le monde sait que les eaux-de-vie de grains ou de pommes de terre possèdent une odeur et une saveur qu'on désigne sous le nom de *Fousel*, et qu'on a cherché à faire disparaître par une infinité de moyens. Le seul qui réussisse, à ma connaissance, consiste à rectifier l'eau-de-vie. L'alcool proprement dit qu'on en retire peut être assez pur pour n'avoir plus ni le goût ni l'odeur détestable de l'eau-de-vie.

Il serait fort inutile de rappeler ici les opinions émises autrefois sur la cause de cette odeur, et que des observations mieux faites ne permettent pas de conserver. On sait aujourd'hui qu'une huile particulière, qui se sépare à la rectification des eaux-de-vie citées, est vraiment le principe qui leur communique cette odeur, ainsi que la saveur qu'on leur reproche.

Scheele a le premier constaté l'existence de cette huile dans les esprits de grains. Il a vu qu'elle s'en séparait par le froid, et qu'elle pouvait, une fois isolée, infecter des esprits purs en s'y dissolvant.

Fourcroy et Vauquelin ont prouvé que cette huile, loin d'être un produit de la fermentation, comme quelques uns l'avaient admis, était, au contraire, toute formée dans le grain d'orge, par exemple, qui, épuisé par des lavages à l'eau, cède ensuite son huile à l'alcool pur.

Dans ces derniers temps, M. Payen a été plus loin, et a précisé l'organe qui sert de siége à cette huile, au moins dans la pomme de terre. C'est la fécule, et la partie tégumentaire de la fécule seule, qui renferme cette substance huileuse.

Quant à la nature de cette huile, il existe parmi les observateurs des variations qui doivent s'expliquer par la nature même des produits que l'on a étudiés.

Ceux qui ont traité des eaux de vie d'orge, en ont retiré une huile cristallisable, ne pouvant se volatiliser qu'avec difficulté, s'altérant plus ou moins par la distillation, et assez grasse enfin pour tacher le papier d'une manière permanente. Ce sont les caractères d'une huile bien plus rapprochée des huiles grasses que des huiles volatiles.

M. Pelletan, qui a eu l'occasion d'étudier l'huile extraite de l'eau-de-vie de pommes de terre, lui attribue des propriétés bien différentes. Cette huile lui a offert tous les caractères d'une véritable huile essentielle, qui dans beaucoup de cas lui a paru se rapprocher de l'alcool lui-même par ses réactions.

Cette dernière circonstance m'avait toujours fait désirer l'occasion d'étudier cette huile par moi-même ; car, plus que personne, je cherche à m'éclairer par l'étude consciencieuse des faits sur la question de l'alcool et des éthers. J'ai donc examiné, avec empressement, un échantillon de cette huile provenant de la fabrique de M. Dubrunfaut et recueilli par ses soins.

Telle que je l'ai reçue, cette huile était fortement colorée en jaune rougeâtre et d'une odeur des plus désagréables. Quand on respire trop long-temps un air qui en est chargé, on éprouve des nausées et une pesanteur de tête pénible.

Parmi les corps dont j'ai étudié l'action sur elle, le carbonate de potasse est celui qui modifie le plus son odeur. Distillée avec de la potasse du commerce, elle prend une odeur de fruit analogue à celle de l'éther nitrique ou de la pomme reinette.

A l'état brut, cette huile, quoique insoluble en apparence dans l'eau, renferme encore une très grande quantité d'alcool. Pour l'en débarrasser, il faut mettre à profit la différence de volatilité qui existe entre ces deux corps. Ainsi, en soumettant l'huile brute à une distillation ménagée, on obtient un résidu qui bout à 130 ou 132°, et que l'on recueille à part. Si l'on a eu soin de rejeter les premiers produits et de récolter séparément les produits moyens, on pourra, en redistillant ces derniers avec la même précaution, en retirer une nouvelle dose d'huile bouillant de 130 à 132°.

L'huile ainsi obtenue, soumise elle-même à des rectifications ménagées, fournit enfin un produit homogène. bouillant à 131°,5, limpide, incolore, et d'une odeur

nauséabonde particulière. Elle se compose de carbone, d'hydrogène et d'oxigène, dans des rapports qui sembleraient indiquer quelque affinité entre elle et la famille de l'alcool et des éthers. Mais il est probable que c'est simplement un corps de la famille des camphres, ou des huiles essentielles analogues.

0,268 matière ont donné 0,330 eau et 0,672 acide carbonique.

0,372 *id.* ont donné 0,457 eau et 0,923 acide carbonique.

D'où l'on tire les nombres suivans :

	I.	II.
Carbone.......	69,3	68,6
Hydrogène.....	13,6	13,6
Oxigène.......	17,1	17,8
	100,0	100,0

Comme cette huile bout d'une manière parfaitement régulière, on a pris la densité de sa vapeur, qui s'est montrée constante dans diverses expériences. L'une d'elles, par exemple, a donné les résultats suivans :

Température de la vapeur.........	177° C.
Baromètre.........................	0,764
Température de l'air..............	14° C.
Excès de poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air.........	0g,432
Capacité du ballon................	349 cm. cb.
Air restant avec la vapeur..........	0

Poids du litre........	4,089
Densité de la vapeur...	3,147

Ces divers résultats conduisent à la formule $C^{10} H^{12} O$, qui donnerait, en effet, en poids :

C^{10}.....	382,6	68,6
H^{12}.....	75,0	13,4
O......	100,0	18,0
	557,6	100,0

Elle donnerait pour la densité de la vapeur les résultats suivans :

C^{10}......	4,2160
H^{12}......	0,8256
O.......	1,1026
	6,1442

$$\frac{6,1442}{2} = 3,0721$$

Ainsi chaque volume de vapeur renferme, d'après cela, $C^5 H^6 O^{1/2}$, ce qui rattache cette huile à la famille des camphres. Celle que M. Pelletan a étudiée retenait encore de l'alcool.

Sur l'Acide benzosulfurique (benzinschwefelsäure);

PAR E. MITSCHERLICH.

Dans la première édition de mon Traité de chimie, j'ai développé des considérations sur le mode de composition de diverses substances chimiques complexes pour donner à ceux qui s'occupent de chimie l'espoir de les

réduire en composés simples, et j'ai pris pour exemples les combinaisons de l'indigo avec les acides sulfurique et hyposulfurique dont nous devons la découverte à M. Berzélius. Ce sont ces mêmes idées qui m'ont conduit à chauffer fortement avec un excès d'une base puissante plusieurs des substances que j'avais citées (entre autres les acides stéarique et benzoïque) dans l'intention d'en séparer un acide que je supposais y être combiné à une autre substance. J'ai recommencé ces recherches peu de temps après celles relatives à la formation de l'éther, que j'ai terminées par une expérience analogue à ces dernières, en ce que l'acide sulfovinique, traité par de la potasse en excès, donne de l'alcool, tandis qu'au contraire de l'alcool, soit en contact, soit en combinaison avec de l'acide sulfurique, se résout en éther et en eau. Comme j'avais séparé l'acide sulfurique de l'alcool au moyen d'un excès de base, de même je cherchai à opérer dans les acides dont j'ai parlé une séparation semblable, mais ce fut avec l'acide benzoïque que je réussis le mieux (1).

La transformation de l'acide benzoïque en benzine et

---

(1) C'est pendant les fêtes de la Pentecôte de l'an dernier que j'ai fait cette expérience dans mon cours d'été. J'en ai présenté les calculs à mes auditeurs, et j'ai fait voir la benzine à mes amis; l'éditeur de ces Annales se rappelle parfaitement avoir vu la benzine à la fin de juin. J'en ai envoyé à M. Faraday à la fin de juillet ou dans le commencement d'août, et à M. Berzélius dans le courant de ce dernier mois; le traité sur la benzine a paru à la fin d'août, de sorte que mon travail était fait et connu généralement ici et dans d'autres endroits avant celui de M. E. Péligot qui n'a paru que le 21 octobre.

en acide carbonique m'a fait croire que le premier de ces acides était formé par la combinaison d'acide carbonique et de benzine, bien que la composition du benzoate d'argent et le rapport qui existe entre l'acide benzoïque et le chlorure de benzoyle et les autres composés du benzoyle paraisse jeter de l'invraisemblance sur cette hypothèse, ce que j'ai déjà dit moi-même auparavant. Les objections que l'on peut faire de ce côté peuvent être presque entièrement éloignées par une combinaison de la benzine avec l'acide sulfurique qui, dans ses réactions, est tout à fait analogue à l'acide benzoïque. Dans des Mémoires qui vont suivre prochainement celui-ci, d'autres combinaisons me fourniront plus de preuves encore.

Je n'ai pas mieux réussi que M. Faraday, qui a cependant préparé des combinaisons de l'acide sulfurique avec les autres composés d'hydrogène et de carbone qu'il a découverts, à combiner la benzine avec l'acide sulfurique concentré ordinaire, et à obtenir un sel de baryte soluble. Il se forme au contraire aussitôt une combinaison avec l'acide sulfurique anhydre, de telle sorte que la moitié de l'acide secombine avec la benzine, et l'autre moitié reste libre et sans action sur une plus grande quantité de benzine ajoutée. Mais comme dans l'action de l'acide sulfurique anhydre il se produit trois composés divers, je reviendrai dans un prochain Mémoire où je décrirai ces composés sur l'action qu'ils exercent sur la benzine.

Pour obtenir l'acide benzosulfurique le plus pur, on met de l'acide sulfurique ordinaire fumant dans un flacon et, en agitant continuellement le vase, on y ajoute

de la benzine tant que l'acide peut en prendre encore. Pendant cette opération, on laisse de temps en temps refroidir le flacon qui s'échauffe pendant la combinaison. On dissout l'acide dans de l'eau, ce qui donne lieu à la séparation d'une très petite quantité d'une matière particulière que, d'après sa composition, on peut appeler *sulfobenzide*, composition que l'on trouvera détaillée avec les propriétés de cette matière dans un prochain Mémoire. Comme elle est complètement insoluble dans l'eau, il suffit d'une filtration pour l'isoler. On sature l'acide avec du carbonate de baryte, et comme on n'obtient le benzosulfate de baryte qu'en croûtes cristallines, on filtre la dissolution et on la précipite exactement avec du sulfate de cuivre. On évapore le sel de cuivre jusqu'à commencement de cristallisation; on l'obtient en beaux et volumineux cristaux.

Les benzosulfates d'oxide de zinc, d'oxidule de fer, d'oxide d'argent, de potasse, de soude, d'ammoniaque, et de plusieurs autres bases, cristallisent aussi très bien.

On peut décomposer le sel de cuivre par l'hydrogène sulfuré. L'acide évaporé jusqu'à consistance sirupeuse forme un résidu cristallin; en élevant la température il finit par se décomposer. Les benzosulfates supportent une assez forte température avant de se décomposer; j'ai pu chauffer du benzosulfate de cuivre jusqu'à 220° sans que sa dissolution dans l'eau fût troublée par l'eau de baryte. A 170°, il perd toute son eau. J'ai employé dans mes analyses le sel de cuivre que j'ai tenu pendant un quart d'heure à une température de 180°; il ne donnait plus alors de traces d'eau.

Une analyse du benzosulfate de cuivre par l'oxide de

cuivre m'a donné pour la composition de 100 parties de sel :

Carbone.......	38,405
Hydrogène.....	2,608

Une seconde m'a donné :

Carbone.......	38,16
Hydrogène.....	1,665

La détermination de l'oxide de cuivre est susceptible d'une grande exactitude. Dans une expérience particulière, j'ai déterminé l'oxide de cuivre soit en précipitant par de la potasse, auquel cas j'ai pu employer une grande quantité de sel, soit en déterminant l'acide sulfurique. J'ai obtenu les nombres suivans de quatre expériences :

20,24 pour 100 d'oxide de cuivre,
20,85
20,53
20,60

dont la moyenne est 20,55.

J'ai déterminé l'acide sulfurique en mêlant une partie du sel avec 20 parties de carbonate de soude anhydre et 10 parties de nitrate de soude. En employant ces proportions, et si l'on chauffe le mélange avec précaution, la réaction s'opère tranquillement, et la matière ne se charbonne point. 0,4125 gr. de sel sec ont donné 0,505 de sulfate de baryte, lesquels renferment 0,1736 d'acide sulfurique, et représentent 42,08 pour cent d'acide sulfurique.

Ainsi, 100 parties de sel anhydre renferment 38,28

de carbone, 2,637 d'hydrogène, 20,55 d'oxide de cuivre et 42,08 d'acide sulfurique ($12 C + 10 H + 1 Cu + 2 \dddot{S}$) ; ensemble 103,597.

De l'excès que présente cette analyse et du rapport de l'hydrogène au carbone, il résulte que dans ce sel 2 atomes d'hydrogène se sont combinés à un atome d'oxigène de l'acide pour former de l'eau, et ont été séparés de la combinaison ; c'est par conséquent la même chose qui se passe dans le benzoate d'argent et le citrate de soude. L'acide benzosulfurique des sels anhydres est donc représenté par $12\,C\,10\,H\,2\,S\,5\,O$. D'après ces relations, le sel de cuivre contient en 100 parties : carbone 38,58, hydrogène 2,62, soufre 16,94, oxigène 21,03, oxide de cuivre 20,84.

J'ai réussi à combiner l'acide sulfurique avec l'huile d'amandes amères et l'acide benzoïque, et à préparer avec ces nouveaux acides des sels cristallisables. J'ai obtenu également les acides sulfurique et nitrique unis avec la benzine sous forme de combinaisons indifférentes dans lesquelles, d'après les expériences que j'ai faites jusqu'à ce jour, la benzine est aux acides comme l'ammoniaque est aux acides dans les amides. A l'examen de ces composés je joindrai celui du naphtalate de baryte peu soluble, et du corps qui se produit dans l'action de l'acide nitrique sur la naphtaline. J'ai terminé en partie ces recherches ; une partie m'occupe encore. Les résultats qu'elles m'ont fournis viennent à l'appui des idées que j'ai exprimées au commencement de cette notice. Mais quels que soient les résultats définitifs et les conclusions que l'on veuille en tirer sur les composés du

benzoyle, ils ne pourront jamais ôter son importance à la découverte des combinaisons du benzoyle, qui occupent dans l'histoire de la chimie une place bien remarquable par la série de faits tous dépendans les uns des autres et la profondeur des recherches qu'ils ont exigées, quand même l'hypothèse du benzoyle ne devrait pas se confirmer ; et jusqu'à présent je n'oserais le croire, car on n'a pas encore pu prouver par des expériences directes que le chlorure de benzoyle se compose d'oxichlorure de carbone (gaz phosgène) et de benzine, combinaison d'où il aurait dû se séparer 2 volumes d'hydrogène et 2 volumes de chlore.

Note sur l'Action du Potassium sur le Gaz Oxide de carbone ;

Par M. Justus Liebig.

Dans mon Mémoire sur la formation de l'éther, à propos de la décomposition de l'éther oxalique par l'ammoniaque, j'ai émis l'opinion qu'on pourrait considérer l'oxide de carbone comme un radical qui, combiné à l'oxigène, forme les acides oxalique et carbonique, et combiné au chlore, donne le gaz chloroxicarbonique (phosgène).

J'ai été amené, en poursuivant cette idée, à des résultats aussi singuliers que remarquables ; ils sembleraient démontrer que cette analogie n'est pas limitée à ces com-

binaisons. Si l'on fait passer un courant d'oxide de carbone sec et bien pur d'acide carbonique sur du potassium entretenu en fusion dans un large tube de verre, les deux corps se combinent sans dégagement de lumière. Lorsque la combinaison commence à se former, le potassium devient vert à sa surface et s'étend dans toutes les directions sur les parois du tube, il perd entièrement son éclat métallique, et se transforme en un produit noir qui se laisse facilement détacher. Expose-t-on à l'air cette combinaison encore chaude, elle s'y enflamme avec explosion; mise en contact avec l'eau, elle s'y dissout en laissant un faible résidu de flocons noirs. On remarque le dégagement d'un gaz qui s'enflamme quelquefois à la surface du liquide.

Mis en contact avec l'eau dans une cloche remplie de mercure, le produit de la combinaison des deux corps donne un gaz entièrement exempt d'air atmosphérique. Dans cette circonstance, la dissolution s'opère sans la moindre explosion; le gaz qui s'est dégagé est de l'hydrogène, sans aucun doute, combiné chimiquement à du carbone, car il brûle avec une flamme lumineuse tout à fait comme le gaz oléfiant.

Si l'on fait dissoudre cette substance dans une grande quantité d'eau, la dissolution a une couleur rouge jaunâtre qui, par l'évaporation, passe au jaune pâle; mais n'a-t-on pris que peu d'eau, la dissolution est dès le commencement jaune pâle. Sa saveur et sa réaction sont fortement alcalines.

Par l'évaporation à l'air libre ou à une douce chaleur elle dépose de longues aiguilles prismatiques d'un brillant doré entièrement semblables, quant à leur extérieur,

au carbazotate de potasse. Si l'on sépare le reste du liquide des cristaux formés, et qu'on continue l'évaporation, il se forme des rhomboèdres incolores et transparens, à peu près égaux en quantité aux cristaux jaunâtres obtenus d'abord. Le sel jaune pâle est du croconate de potasse; le sel incolore est de l'oxalate neutre de potasse.

On sait que le croconate de potasse a été découvert accidentellement par L. Gmelin comme produit secondaire dans la préparation du potassium d'après la méthode de Brunner. Ses propriétés ont été l'objet d'un travail (1) qui ne nous donne aucune lumière sur le procédé de sa formation.

Lorsqu'on chauffe au rouge blanc du carbonate de potasse avec du charbon, on obtient, outre le potassium, un gaz chargé d'une épaisse fumée grisâtre qui se dépose sous la forme de flocons de la même couleur; ces flocons s'enflamment souvent d'eux-mêmes en contact soit avec l'air, soit avec l'eau; si on les laisse quelques semaines exposés à l'air, ils deviennent vert-jaunes; quelquefois ils prennent une apparence cristalline et passent au rouge. Leur dissolution dans l'eau est jaune-brune; évaporée à une chaleur douce, elle donne du croconate de potasse. Souvent ces flocons laissent une poudre rouge cochenille plus difficilement soluble.

La ressemblance exacte dans son action de ce produit avec celui obtenu par la combinaison directe du potassium avec l'oxide de carbone, prouve d'une manière in-

---

(1) *Annalen von Poggendorf*, 4, 37.

contestable que tous les deux sont identiques. Dans la préparation du potassium, toutes les conditions nécessaires pour sa formation sont réunies, l'oxide de carbone et le potassium en présence l'un de l'autre à une haute température. J'ai montré en outre (1) que le produit obtenu dans la préparation du potassium donne, si l'on continue à évaporer après la séparation du croconate, une quantité notable d'oxalate de potasse. Gmelin, sans mentionner ce sel dans son Mémoire, constata plus tard (2) sa présence dans l'eau-mère, et la quantité qu'il en avait obtenue par diverses opérations fut assez forte pour lui permettre d'en tirer de l'acide oxalique. L'action de cet acide envers l'acide sulfurique concentré et les autres réactifs leva tous les doutes sur la véritable formation de l'oxalate de potasse dans des circonstances aussi extraordinaires.

La composition du croconate de potasse a été déterminée par L. Gmelin; mais la voie qu'il prit pour cette analyse, et la faible quantité de la substance qu'il brûla dans un autre essai avec l'oxide de cuivre (0,05 gr.), ne donnaient aucun poids à leur exactitude, surtout lorsque la composition de la substance combinée à la potasse s'accordait si peu avec les idées étroites du jour. On verra pourtant que son analyse ne laisse rien à désirer.

M. Gmelin lui-même fit naître une incertitude réelle sur la composition de l'acide croconique. Conduit par une théorie mal fondée, il supposa de l'hydrogène parmi les élémens de l'acide croconique; plus tard il douta de

---

(1) *Schweigger journal*, 47, 140.

(2) *Magazin*, 15, 140.

la présence de ce corps, sans pouvoir pourtant faire valoir ce changement d'idée pour plus qu'une opinion.

Voici d'après Gmelin la composition du croconate de potasse :

36,81 potasse,
23,80 carbone,
25,54 oxigène,
15,28 eau de cristallisation.

D'où il calcule la formule $C^5 + O^4 + H^2 + K\ O$, dans laquelle il laisse H^2 comme douteux.

Après avoir séché le sel de potasse avec le plus grand soin, je le brûlai avec de l'oxide de cuivre, et pour $0^g,646$, je n'obtins que $0^g,007$ d'eau. D'après cela 100 parties contiennent 0,00012 d'hydrogène, ce qui prouve d'une manière décisive que l'hydrogène n'est pas un des principes constituans de ce sel. Comme le mélange contenu dans le tube avait été séché avec tout le soin possible, je suis persuadé que ces 7 milligrammes d'eau proviennent de l'air atmosphérique qu'on fait passer après l'opération à travers l'appareil afin d'amener sur la potasse l'acide carbonique contenu encore dans le tube de combustion ; j'obtins en outre de $0^g,6146$ d'acide croconique 0,537 d'acide carbonique.

La combustion de ce sel s'opère au commencement très vite, mais on est forcé vers la fin de l'opération de donner un bon feu, car le carbone séparé par la première action de la chaleur reste mêlé au carbonate de potasse qui le préserve de la combustion.

D'après les expériences de M. Berzélius, le carbonate perd par la calcination avec l'oxide de cuivre un quart

de son acide carbonique, on a donc trois quarts de la quantité entière à ajouter à 0g,537.

100 parties de croconate de potasse sec donnent 62,89 à 63 de carbonate de potasse : ainsi 0g,646 donnent en tout 0g,636 d'acide carbonique.

D'après ces faits, la composition théorique du croconate de potasse est celle-ci :

			Calcul pour 100 p.	Trouvé.
5 at.	carbone.....	382,185	27,83	27,41
5	oxigène......	500,00	36,46	36,86
1	potassium....	489,916	35,71	35,72
		1372,101	100	100

ou bien :

1 at. d'acide croconique	5 at.	carbone..	27,83	27,41
	4	oxigène..	29,17	29,59
		potasse...	43,00	43,00
			100,00	100,00

Dès qu'on commence à chauffer le croconate de potasse séché ou cristallisé, on observe une incandescence qui se répand par toute la masse, de l'acide carbonique se dégage, et il reste un mélange de charbon avec du carbonate de potasse. Ces faits nous démontrent que le croconate de potasse ne peut exister tout formé dans la combinaison du gaz oxide de carbone avec le potassium, car ce sel se décompose bien avant la chaleur rouge, tandis que cette combinaison du potassium supporte une haute température sans éprouver d'altération. On peut en conclure que ce sel n'est formé qu'au moment où le produit noir vient en contact avec l'eau. D'après la première formule que j'ai donnée plus haut, le croco-

nate de potasse peut être regardé comme un sel analogue aux cyanures dans lequel l'oxide de carbone jouerait le rôle de radical.

L'acide croconique serait dans ce cas un hydracide, et quelques uns des phénomènes de décomposition auxquels il donne naissance paraissent en quelque sorte justifier cette supposition. Une dissolution de croconate de potasse est instantanément décolorée par le chlore, sans qu'on remarque aucun dégagement de gaz; le liquide contient un sel cristallisable très soluble; il est très acide, et chauffé avec de l'oxide de mercure, il précipite le mercure à l'état métallique, et de l'acide carbonique se dégage avec effervescence. Il est possible que dans cette décomposition il se produise une combinaison de radical $C^5\ O^5$ avec l'oxigène ou peut-être de l'acide formique.

Cette opinion cependant est peu vraisemblable, car elle suppose que le croconate de potasse est tout formé dans le corps obtenu par la combinaison du potassium avec le gaz oxide de carbone; supposition qui, nous l'avons observé plus haut, n'est pas admissible; mais nous savons que cette combinaison se dissout dans l'eau; en la décomposant nous savons encore que l'hydrogène n'entre pas dans la combinaison, puisqu'il se dégage comme gaz; outre cela, on trouve auprès de l'acide croconique un autre acide, l'acide oxalique, dont la formation doit être nécessairement liée à celle du premier, de telle sorte que la naissance de l'un entraîne celle de l'autre.

En ajoutant à la composition du croconate de potasse celle de l'oxalate de potasse, on obtient;

$$\begin{array}{l}(5\,C + 4\,O) + \quad K\,O \\ (2\,C + 3\,O) + \quad K\,O \\ \hline (7\,C + 7\,O) + 2\,K\,O\end{array}$$

ou une combinaison d'oxide de carbone avec de la potasse; mais cette combinaison ne se forme qu'à l'instant où le premier produit vient en contact avec l'eau. Il est parfaitement certain que l'oxigène de la potasse est fourni par l'eau, pendant que l'hydrogène séparé se dégage.

La combinaison primitive du potassium avec l'oxide de carbone ne peut avoir que la composition suivante :

$$7\,C + 7\,O + K \text{ ou bien } 2\,K.$$

La préparation du potassium au moyen d'un mélange de carbonate de potasse et de charbon serait tout à fait impossible si le potassium avait la faculté de décomposer l'oxide de carbone. On voit maintenant par le rapport dans lequel ces deux corps se combinent, pourquoi on obtient du potassium d'après cette méthode, et pourquoi la quantité en est limitée. La combinaison du potassium avec l'oxide de carbone, même quand pour sa préparation on met une très faible quantité de potassium en contact avec un grand excès d'oxide de carbone, décompose toujours l'eau. On ne peut supposer que le potassium libre opère ici cette décomposition.

Les faits que je viens d'exposer expliquent clairement la formation des deux acides croconique et oxalique ; je développerai maintenant quelques conclusions hypothétiques basées sur des observations antérieures, bien

qu'imparfaites, et sur quelques expériences de M. L. Gmelin.

J'ai dit plus haut que, si l'on dissout dans l'eau les flocons grisâtres produits de la préparation du potassium, ils laissent une poudre d'un rouge cochenille moins soluble que le croconate de potasse. La même combinaison se forme aussi par la combinaison directe du gaz oxide de carbone avec le potassium, ce que la couleur de la dissolution paraît indiquer. La dissolution de cette matière rouge dans l'eau est jaune rouge ; dans les alcalis fixes, sa couleur est jaune pâle ; l'addition de la potasse caustique à sa dissolution dans l'eau ramène de suite la couleur au jaune pâle. Les deux liqueurs alcalines fournissent par l'évaporation à l'air ou dans le vide des cristaux de croconate et d'oxalate de potasse. Il est possible que ce soit une combinaison de $(7\,C + 7\,O) + K\,O$, qui, par la présence de la potasse libre ou en excès, est décomposée en $(5\,C + 4\,O) + K\,O$ et en $(2\,C + 3\,O) + K\,O$. La matière rouge chauffée faiblement se décompose et se carbonise très facilement ; ce fait prouve qu'elle est aussi un produit, et probablement le premier produit de la décomposition par l'eau de la combinaison primitive du potassium.

On pourrait la regarder comme analogue aux combinaisons du chlore avec les alcalis d'après la théorie abandonnée maintenant qui, par la chaleur ou par la concentration, donne naissance à la production d'un oxide de chlore et d'un chlorure métallique ; mais ce sont des idées qui, auprès des faits plus positifs, ne méritent aucune attention.

L'analyse de l'acide croconique lui-même, comme

l'examen des produits de la décomposition du croconate de potasse par le chlore et par l'acide nitrique, promettent sur sa nature des conclusions satisfaisantes.

Séparation de quelques Oxides métalliques ;

PAR M. PERSOZ.

Séparation de l'oxide de cobalt d'avec l'oxide de nickel. Plusieurs méthodes ont été proposées pour séparer ces deux oxides ; mais, en général, elles ne conduisent pas à des résultats très satisfaisans. MM. Berzélius et Rose paraissent avoir adopté la méthode de Philipps, qui repose sur la propriété que possède l'oxide nicolique d'être déplacé par la potasse, en présence d'un sel ammoniacal et de l'ammoniaque libre ; tandis que, dans les mêmes circonstances, l'oxide de cobalt reste en dissolution, pourvu toutefois que l'on évite l'accès de l'air, l'oxigène faisant passer l'oxide de cobalt à l'état de suroxide insoluble.

La méthode que M. Persoz propose est basée sur la propriété que possède l'acide paraphosphorique de former avec l'ammoniaque et les deux oxides dont il est question des sels inégalement solubles. Il opère de la manière suivante :

Dans une dissolution des deux oxides faite avec l'acide nitrique ou l'acide hydrochlorique, il verse de l'acide paraphosphorique en quantité suffisante pour satu-

rer les deux oxides, puis il ajoute de l'ammoniaque qui forme un précipité qu'un excès d'ammoniaque fait disparaître. La liqueur prend une teinte bleu-grisâtre ou violacée, suivant les quantités respectives des deux oxides qui s'y trouvent. Abandonnée à elle-même dans un vase ouvert, cette dissolution laisse dégager l'excès d'ammoniaque et se trouble. Le dépôt qui se forme est du paraphosphate double de nickel et d'ammoniaque, d'une couleur grisâtre, puis d'un beau vert. Quand la liqueur cesse de se troubler, on décante la partie liquide qui est d'un beau rose. Si elle ne contient plus de nickel, elle peut, sans se troubler, être évaporée en consistance sirupeuse. Les deux sels étant ainsi isolés, on en sépare l'acide paraphosphorique par le sulfhydrate ammonique ou bien le carbonate sodique.

Séparation de l'oxide cadmique et de l'oxide bismuthique. M. Persoz est parvenu à les séparer complètement en suivant la même marche que pour les deux acides précédens. Le paraphosphate de bismuth est insoluble dans l'eau ammoniacale, tandis que le paraphosphate de cadmium y est très soluble, du moins pendant tout le temps que la liqueur contient un excès d'ammoniaque. Si donc ces deux oxides se trouvent en dissolution dans l'acide nitrique, et qu'on y verse de l'acide paraphosphorique et de l'ammoniaque en excès, tout le bismuth sera précipité. Après avoir lavé le précipité avec de l'eau ammoniacale, tout le cadmium sera enlevé; il n'y aura plus qu'à séparer les oxides de l'acide paraphosphorique.

Cette méthode s'applique aussi à la séparation des oxides de plomb et de mercure, car ce dernier forme un composé soluble avec l'acide paraphosphorique et l'am-

moniaque, tandis que l'oxide de plomb forme un composé insoluble.

L'acide paraphosphorique employé par M. Persoz a été obtenu en calcinant le phosphate d'ammoniaque pur. Il possédait toutes les propriétés qui lui étaient reconnues jusqu'à ce jour, mais M. Persoz en a constaté un grand nombre d'autres dans les sels qu'il peut produire.

Séparation de l'oxide uranique des oxides cobaltique, nicolique et zincique. On parvient à séparer complètement l'oxide uranique des trois autres en faisant usage de sous-acétate de plomb; car une dissolution de ce sous-sel versée dans une dissolution nitrique d'urane, de cobalt, de nickel et de zinc, forme un précipité d'uranate de plomb tout à fait insoluble dans un excès de sous-acétate de plomb; tandis que, dans les mêmes circonstances, les composés insolubles d'oxide de cobalt, de nickel, de zinc avec le plomb, se dissolvent très promptement dans un excès de sous-acétate. C'est ainsi que M. Persoz a pu découvrir du cobalt en combinaison avec l'urane dans une circonstance où les autres méthodes ne pouvaient en décéler la présence.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. *Juillet* 1834.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	758,97	+18,6	50	757,25	+21,9	43	755,36	+22,3	42	753,82	+20,3	56	+22,3	+14,6	Nuages clairs.	N. E. fort.
2	753,26	+22,2	50	753,34	+23,7	45	752,71	+25,2	45	752,80	+22,6	54	+25,2	+15,6	Nuageux.	N. E.
3	754,02	+18,4	78	754,20	+24,0	54	753,93	+23,8		754,89	+18,0	90	+24,0	+17,6	Très nuageux.	N. O.
4	757,17	+20,8	70	756,90	+24,6	50	756,28	+26,4	50	757,10	+19,4	80	+26,4	+18,2	Nuageux.	S. O.
5	756,78	+20,7	45	756,02	+23,4	50	754,97	+24,8	50	756,31	+16,4	92	+24,8	+16,4	Nuageux.	S.
6	756,17	+23,2	60	756,15	+18,6	75	756,27	+20,5	70	757,02	+18,0	60	+20,5	+15,9	Pluie, tonnerre.	S. O.
7	756,74	+22,6	45	756,11	+26,0	46	755,26	+26,4	45	754,97	+20,4	60	+26,4	+18,9	Nuageux.	S. O.
8	755,05	+20,0	90	754,55	+25,0	66	754,72	+21,2	88	757,25	+18,0	76	+25,0	+18,0	Très nuageux.	S.
9	759,51	+18,4	80	759,62	+22,8	54	759,13	+23,2	49	760,35	+17,8	54	+23,2	+15,2	Très-nuageux.	N. O.
10	759,63	+20,8	40	759,07	+23,8	42	758,13	+25,8	40	757,80	+21,5	56	+25,8	+13,8	Nuageux.	S. O.
11	758,97	+20,4	54	758,33	+24,6	54	757,87	+25,2	56	756,51	+22,6	62	+25,2	+16,8	Nuageux.	N. O.
12	753,40	+29,0	30	752,16	+31,0	40	751,01	+32,6	38	750,83	+25,5	53	+32,6	+20,0	Beau ciel.	S. S. E.
13	754,22	+23,6	60	753,70	+26,7	50	753,66	+27,2	50	755,96	+18,8	84	+27,2	+18,2	Couvert.	S. O.
14	758,11	+20,0	50	758,13	+23,8	40	758,88	+22,8	40	760,69	+19,6	58	+23,8	+18,4	Nuageux.	O.
15	763,06	+20,2	50	762,60	+22,7	45	762,36	+22,8	44	762,73	+19,6	50	+22,8	+18,2	Nuageux.	O.
16	763,29	+15,2	85	762,72	+19,8	76	761,33	+24,4	60	760,70	+23,0	66	+24,4	+12,6	Nuageux.	N.
17	759,35	+24,8	46	757,87	+28,4	48	756,29	+30,2	48	755,08	+25,2	60	+30,2	+20,0	Beau ciel.	E.
18	750,41	+29,6	45	749,97	+32,6	40	749,06	+28,6	40	749,78	+21,0	80	+32,6	+21,0	Nuageux.	S. O.
19	751,15	+19,4	85	751,71	+19,9	86	752,61	+20,5	85	753,05	+16,4	76	+20,5	+16,4	Pluie.	S. O.
20	753,94	+19,2	70	753,20	+21,3	43	752,25	+22,7	42	752,27	+17,0	50	+22,7	+15,2	Couvert.	S.
21	752,65	+20,3	42	752,40	+22,3	40	752,37	+21,9	42	752,04	+17,0	68	+22,3	+17,0	Tres-nuageux.	S.
22	753,64	+18,8	70	754,05	+19,3	60	754,48	+21,0	59	755,69	+17,6	78	+21,0	+14,8	Très-nuageux.	O.
23	756,61	+16,5	90	756,28	+19,6	60	755,22	+24,0	56	756,46	+17,2	97	+24,0	+12,4	Très-nuageux.	N. O.
24	756,01	+21,2	54	755,82	+21,0	60	755,18	+23,4	54	755,46	+19,6	74	+23,4	+17,0	Très-nuageux.	N. N. E.
25	756,02	+21,8	56	755,77	+19,5	54	754,92	+20,6	42	755,63	+20,0	52	+20,6	+17,7	Nuageux.	N. E.
26	753,94	+22,5	50	752,69	+24,8	42	751,49	+23,5	48	750,20	+18,2	84	+24,8	+16,3	Nuageux.	N. O.
27	749,16	+13,7	88	750,05	+16,7	52	750,87	+15,6	56	753,27	+12,6	65	+16,7	+12,6	Couvert.	S. O.
28	754,37	+14,0	66	753,88	+22,2	52	753,47	+24,4	50	754,13	+20,8	60	+24,4	+12,4	Couvert.	N. E.
29	755,15	+24,7	56	754,76	+27,0	50	754,15	+27,8	46	753,25	+20,6	84	+27,8	+18,4	Nuageux.	S. E.
30	753,51	+20,5	80	753,33	+25,2	54	752,67	+25,4	51	752,68	+19,6	88	+25,4	+17,6	Nuageux.	S. E.
31	751,57	+20,3	58	751,46	+23,0	50	751,01	+24,2	42	751,53	+18,0	70	+24,2	+16,8	Nuageux.	S.
1	756,73	+20,7	61	756,32	+23,4	53	755,68	+24,0	48	756,23	+19,2	58	+24,4	+16,4	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	756,59	+22,0	59	756,09	+25,1	52	755,50	+25,7	50	755,76	+20,9	64	+26,2	+17,7	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 8,230
3	753,88	+19,4	65	753,58	+21,9	52	753,26	+22,9	50	753,68	+18,3	75	+23,1	+15,8	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse, 7,960
	755,67	+20,7	61	755,31	+23,4	52	754,76	+24,1	49	755,17	+19,4	68	+24,6	+16,6	Moyennes du mois, + 21,9	

Mémoire sur l'Amidone (substance intérieure de la fécule) et suite de Recherches sur la Diastase ;

(Présenté à l'Institut le 21 septembre et le 21 octobre 1833.)

PAR MM. PAYEN ET PERSOZ.

Pour justifier l'intérêt puissant depuis long-temps attaché aux nombreux et savans travaux sur l'amidon, il suffit de rappeler que cette substance constitue la plus grande partie des alimens les plus utiles parmi ceux que l'agriculture fournit aux hommes.

La question des réserves et d'autres questions d'économie politique d'une haute portée s'appliquent aux mêmes productions agricoles.

De tous ces produits, aucun, sans contredit, ne satisfait aussi bien aux conditions d'une conservation économique et prolongée que la fécule ; aucun ne peut concourir plus efficacement à réaliser le vœu philanthropique de Parmentier : faire venir les années d'abondance au secours des années de disette.

Ces considérations nous ont fait espérer que l'Académie entendrait encore avec quelque indulgence de nouveaux faits sur la nature de l'amidon, et surtout des données certaines relatives aux transformations récentes qui assurent à cette substance des applications variées dans les sciences et dans les arts agricoles et manufacturiers, et déterminent une production proportionnée en lui créant des débouchés immenses.

L'action énergique de la diastase sur la fécule, le but

et l'époque du développement de cet agent remarquable, signalés dans notre premier Mémoire, furent admis par suite du rapport de MM. Dumas et Robiquet ; il restait à déterminer les résultats de cette réaction, le siége du principe actif dans les végétaux, quels principes immédiats son énergie pouvait attaquer, quels autres entraveraient son action : répondant à l'appel de la commission, nous allons essayer de résoudre ces questions importantes.

Dès notre début dans l'application de la diastase, nous avions vu qu'en arrêtant l'action à temps, une grande partie de la substance intérieure de la fécule paraissait sortir intacte, échappant à l'influence précitée; mais le sucre formé réagissait-il à son tour sur elle ? Les tégumens étaient-ils altérés? Les corps ordinairement en présence de l'amidon dans les végétaux subissaient-ils des changemens de la part de la diastase? Telles furent en outre les solutions qu'il fallait trouver avant d'appliquer le nouvel ordre de recherches à déterminer la composition de la fécule et celle de quelques parties des végétaux qui la secrètent. Voici ce que répondit l'expérience :

Les tégumens une fois éliminés complètement, soit par une réaction prolongée durant six heures à la température de 65 à 75° centésimaux, soit obtenus exempts de toute matière intérieure par une réaction rapide de 30 à 40 minutes, à l'aide d'une proportion décuple de diastase, soit enfin extraits purs en employant différens termes intermédiaires dans les rapports du temps et de la diastase, *ne souffrent aucune altération ultérieure de la part de ce corps.*

Ce qui permet d'ailleurs d'admettre l'inaltérabilité des tégumens en présence de la diastase, c'est l'*inertie absolue* du même agent, non seulement :

1° Sur les *tégumens* purs, mais encore :

2° Sur l'*inuline*, dont l'un de nous a depuis longtemps constaté la facile transformation en sucre sous l'influence des acides sulfurique, phosphorique, hydrochlorique, acétique, etc.

3° Sur la *gomme arabique* que l'acide sulfurique transformerait également.

4° Sur la *matière gommeuse produite par la réaction même de la diastase*, et dont nous avons constaté la rapide transformation en sucre sous l'influence de l'eau aiguisée d'acide sulfurique.

5° Sur le *ligneux*, dont on a reconnu la dissolubilité ainsi que le changement en sucre par l'acide sulfurique faible.

Nous ferons observer en passant qu'il y a d'autant moins de parité entre les réactions de l'acide sulfurique et celles de la diastase, que, d'un côté, on voit ce dernier agent déterminer la dissolution d'une proportion de fécule soixante fois plus considérable que celle opérée dans le même temps par l'acide; tandis que, d'une autre part, ce dernier corps transforme complètement en sucre les quatre substances précédentes sur lesquelles la diastase est sans influence; qu'enfin la présence des carbonates de soude, de potasse ou de chaux donnant au liquide les caractères marqués de l'alcalinité (ce qui paralyserait l'action de l'acide), n'empêche pas la diastase de réagir.

La diastase exerce encore son action sur la fécule en

présence d'un léger excès d'acide et de divers sels neutres.

6° et 7°. L'*albumine ni le gluten* n'éprouvent aucune altération de la part de la diastase.

Aucune des substances précitées n'arrête son action ; ainsi les principes immédiats en présence desquels nous l'avons trouvée jusqu'ici dans l'organisation végétale ne peuvent empêcher ou changer sa réaction sur la fécule.

Les solutions du tannin en proportions suffisantes paralysent complètement la réaction de la diastase, aussi ne s'en trouve-t-il que très peu ou point dans les parties des végétaux où s'accomplit la transformation de la fécule. Nous verrons d'ailleurs que le tannin réagit sur la substance intérieure de l'amidon en formant un composé nouveau dont nous exposerons plus loin quelques unes des propriétés curieuses.

Le charbon d'os est sans action sur la diastase; on peut donc l'employer à décolorer les sucs qui renferment ce principe nouveau. On conçoit l'importance de cette dernière observation relativement à plusieurs applications aux arts agricoles et à l'économie domestique.

Depuis la présentation de notre premier Mémoire, nous avons adopté *un nouveau procédé économique et plus facile pour préparer la diastase*, le voici :

On écrase dans un mortier de l'orge fraîchement germée (1), on l'humecte avec environ la moitié de son poids d'eau, on soumet ce mélange à une forte pression;

(1) L'orge contient une proportion de diastase d'autant plus forte que les grains éprouvent le plus simultanément possible la germination, et que les progrès de celle-ci ont le plus développé

le liquide qui en découle est mêlé avec assez d'alcool pour détruire sa viscosité et précipiter la plus grande partie de la matière azotée que l'on sépare à l'aide d'une filtration. La solution filtrée, précipitée par l'alcool, donne la diastase impure; on la purifie par trois autres solutions dans l'eau et précipitations, par l'alcool en excès, alternativement. Enfin, une dernière fois recueillie sur un filtre, elle est enlevée humide, desséchée en couche mince sur une lame de verre par un courant d'air chaud (de 45 à 50°), puis broyée en poudre fine et mise en flacons bien bouchés. Elle se peut d'ailleurs conserver très long-temps à l'air sec.

La diastase ne se trouve ni dans les radicelles des grains germés, ni dans les tiges, ni dans les racines des tubercules de la pomme de terre, mais seulement autour de leur point commun d'insertion et encore sous les bourgeons de l'*aylanthus glandulosa;* c'est donc précisément aux points où l'on conçoit que son action doive être utile à la sortie, à l'assimilation de la substance amylacée que l'on rencontre ce principe nouveau; ainsi se trouve encore indiqué le rôle important qui lui est assigné dans certaines reproductions de la nature organique.

Nous allons maintenant appliquer les données précédentes à déterminer la composition de la fécule et les produits de la réaction de la diastase sur la substance intérieure, substance qui est attaquée *seule* et avec une

---

la gemmule jusqu'à une longueur égale à celle de la graine. Chez les brasseurs, l'orge germée contient souvent moins d'un millième de son poids de diastase, et rarement plus de deux millièmes.

énorme énergie par cet agent ; nous démontrerons enfin comment s'opère la rupture entre les élémens de l'amidon et le déchirement des enveloppes sous les influences variables de différentes proportions de diastase et de durée d'action.

Nous avons vu que la diastase peut mettre en dissolution deux mille fois son poids de fécule dans quatre fois le poids d'eau de celle-ci, la température étant maintenue entre 65 et 75 degrés.

Si l'on arrête la réaction en portant à 100 degrés la température aussitôt que la fluidité s'opère, puis, que l'on fasse rapprocher le liquide en consistance sirupeuse, on observera que la matière est devenue opaque après le refroidissement ; délayée dans l'eau, une forte proportion refusera de s'y dissoudre (1); lavée jusqu'à épuisement de tout ce qui était soluble, elle offrira sous le microscope un grand nombre de débris tégumentaires ; en cet état, elle est dissoute, pour la plus grande partie, dans l'eau ; chauffée à 65°, entretenue en solution

---

(1) L'addition de l'alcool hâte et complète cette précipitation et permet de mieux diviser par une agitation rapide et d'opérer plus efficacement les lavages à l'eau froide sans craindre d'altération spontanée.

Afin de reconnaître les progrès de la réaction de la diastase en fractionnant le produit, on peut traiter directement *la dextrine* brute, rapprochée à légère pellicule et refroidie, par l'alcool à 30° (un poids égal), puis épuiser à chaud par le même liquide ; la solution évaporée donne le sucre que l'on purifie par trois solutions dans l'alcool à 33° et rapprochemens alternatifs.

Le précipité épuisé à froid par l'alcool à 0,20 laisse la matière

aqueuse pendant quelques heures à l'aide d'une température de 70 à 80°, elle laisse peu à peu déposer les tégumens ; la solution décantée, rapidement évaporée, puis desséchée en couches minces, présente l'*amidone* incolore, diaphane, ne contenant plus que des traces des deux matières solubles et quelques débris tégumentaires. On la prive de ces corps étrangers en la tenant suspendue dans l'eau froide constamment renouvelée jusqu'à épuisement, puis dissoute à chaud ; enfin en desséchant comme la première fois le liquide décanté.

Long-temps nous avons hésité à donner définitivement un nom à la substance contenue dans les tégumens ; mais les réactions nombreuses auxquelles nous l'avons soumise ne pouvant laisser le moindre doute sur son identité (à quelques différences près évidemment dues soit à son état de cohésion, soit à des traces de matières colorantes, soit aux débris organiques que les autres modes d'extraction laissent encore dans plusieurs produits que l'on croyait naguère avoir isolés purs), nous l'avons enfin désignée sous la dénomination d'*amidone;* nous éviterons du moins ainsi des périphrases, et nous pourrons ramener la composition de la fécule à une très simple expression.

Avant d'exposer les principales réactions qui caracté-

---

gommeuse en solution, on l'obtient et on la purifie en la desséchant, la dissolvant encore dans l'alcool faible, filtrant, puis évaporant. On répète trois ou quatre fois ces opérations, et l'on obtient la gomme dextrine pure. Enfin le résidu insoluble contient l'amidone qu'il faut aussi purifier par des lavages à l'eau froide et des solutions à 70° alternativement.

risent l'amidone, nous décrirons succinctement quelques autres moyens employés pour l'obtenir plus ou moins incomplètement divisée.

1° On fait bouillir pendant quelques minutes un mélange continuellement agité d'une partie de fécule dans cent parties d'eau, on filtre au travers d'un double papier lavé, on évapore rapidement et l'on dessèche en couches minces; en reprenant par l'eau froide, filtrant, faisant évaporer, dessécher, et répétant même plusieurs fois ce traitement, on obtient toujours en définitive la même substance (amidone), mais en quantité de plus en plus réduite, plus divisée et plus impure par le mélange du produit brun de son altération qui, soluble, la colore et l'entraîne en dissolution.

Nous réservant de soumettre à la commission les détails de ces procédés, nous nous bornerons à dire ici que nous avons encore traité la fécule :

2° Par un broyage prolongé à froid, épuisement à l'eau froide, rapprochement à siccité, dans l'air ou dans le vide, du liquide filtré.

3° Broyage à froid, dissolution à 80°, évaporation.

4° Broyage dans l'eau, dessication.

5° Enfin dissolution à 80°, dessication dans le vide.

Réaction de l'eau.

L'amidone pure et les produits des cinq opérations précédentes, exposés secs à l'air saturé d'humidité pour la température de 15°, pendant le même temps, ont absorbé, comme la fécule, 0,20 à 0,25 d'eau en se gonflant peu à peu.

Entièrement immergés alors, ils se sont gonflés davantage, ont absorbé plus d'eau et formé des plaques de consistance *gélatineuse*.

Broyés et délayés dans vingt fois leur poids d'eau, le mélange chauffé de 65 à 70° fut d'autant plus fluide et contint d'autant plus de substance dissoute qu'il restait moins de matière *organisée*, en sorte que les limites furent offertes 1° dans la fécule intacte qui seule formait empois pour cette proportion d'eau; 2° dans l'*amidone* extraite très divisée, qui seule donne alors une solution complète.

La partie qui, par suite d'une grande division par l'eau et la chaleur, semble facilement désagrégeable et soluble à l'eau froide, est toujours un produit de l'altération, car elle n'est jamais incolore, jamais en proportions fixes, et contient toujours de l'amidone avec toutes ses propriétés chimiques.

L'amidone pure très aisément desséchée en couches minces sur une lame de verre, se détache en plaques recroquevillées, *diaphanes*, *élastiques*, *tenaces, cassant* sous un certain effort.

Elle est *insipide*, *neutre*, *incolore;* exposée à l'air saturé d'humidité à la température de 15° pendant 48 heures, elle s'est gonflée, est restée transparente, élastique, mais facilement cassante. En cet état elle renfermait 0,24 d'eau sans paraître mouillée. (Dans les mêmes circonstances, la fécule retenant sensiblement la même proportion d'eau, paraît à peine humide (1)). Alors plongée dans l'eau froide, elle se gonfle davantage,

---

(1) L'un de nous a démontré les graves erreurs qui peuvent

absorbe plus d'eau, mais reste un peu élastique, très facilement cassante, conserve encore ses formes et présente les mêmes déchirures anguleuses.

Chauffée à 65° dans l'eau, elle se dissout; le liquide évaporé devient de plus en plus sirupeux; redesséchée, elle reprend ses caractères primitifs. Lors même que la solution a été tenue pendant trois heures à la température de 76°; mise en contact avec l'eau froide, sans aucune agitation, elle ne s'y dissout pas, et l'iode accuse à peine sa présence dans le liquide.

Mais si on la broie sèche ou mouillée, puis, qu'on l'étende d'eau, le liquide même filtré en contient une très notable proportion, et se colore fortement en bleu ou violet, suivant les proportions d'iode (1).

Les réactions précédentes et beaucoup d'autres dont nous passons les détails, démontrent que l'amidone inaltérée, quelque faible que soit l'épaisseur sous laquelle on la réunisse, quelque hydratée qu'elle soit, ne se dissout pas sensiblement dans l'eau froide; divisée, elle paraît soluble à 65° centésimaux; que broyée, puis délayée à froid dans l'eau, elle passe avec ce liquide, diaphane, au travers des filtres.

Traitement par l'alcool.

Tous les produits des cinq opérations sont insolubles dans l'alcool auquel ils cèdent des traces d'huile essen-

---

résulter de cette absorption d'eau par les farines et les fécules dans les transactions commerciales, et les moyens de fixer la valeur vénale sous ce rapport.

(1) Dans ce cas est-elle seulement très divisée en suspension?

tielle, âcre, dont la plus grande partie peut être éliminée avec les tégumens.

Tous les liquides froids, diaphanes, obtenus par les précédentes réactions de l'eau, et qui contiennent, soit de l'*amidone* tirée de l'un quelconque des cinq produits, soit de l'amidone pure, sont troublés par l'alcool en proportion suffisante et d'autant moindre que l'amidone a été moins divisée ou moins long-temps en contact avec l'eau froide ou chaude.

Si l'on ajoute à l'instant même un excès d'eau, le précipité d'amidone pure paraît se redissoudre. Si l'on attendait quelques heures, le même excès d'eau ne pourrait plus éclaircir la liqueur, bien que le précipité fût encore d'une assez grande ténuité pour rester en suspension, et quoique chauffé dans cet excès d'eau, il se dissolvît et ne reparût plus dans le liquide refroidi, à moins qu'on n'y ajoutât de nouveau un assez grand excès d'alcool. On démontre encore ainsi que la plus légère cohésion suffit pour rendre l'amidone insoluble.

Si l'on n'a employé que la proportion d'alcool nécessaire pour faire apparaître l'*amidone* en suspension, et que l'on soumette le liquide trouble à l'augmentation graduée de la température, il s'éclaircira entre le 65 et le 66e degré, puis se troublera de nouveau en refroidis-

---

Toutes les réactions suivantes rendent encore cette opinion probable; mais fût-elle même considérée comme dissoute, cette propriété se retrouverait quel qu'eût été son mode de préparation, et elle n'en offrirait pas moins toutes ses autres propriétés caractéristiques et reprendrait son caractère d'insolubilité pour peu que ses particules réunies reprissent de cohésion.

sant. Ces phénomènes pourront être reproduits un grand nombre de fois.

Sous l'influence d'un plus grand excès d'alcool, la solution aqueuse froide de l'amidone des cinq produits laisse cette substance précipitée insoluble à chaud comme à froid.

Voici comment on peut encore prouver l'*insolubilité de l'amidone telle qu'elle existe dans la fécule*, et sa propriété de se gonfler dans l'eau sans y éprouver une véritable dissolution (1).

On traite les diverses fécules par cent fois leur poids d'eau chauffée avec elles jusqu'à cent degrés, on filtre à trois reprises sur un double filtre lavé.

Le liquide diaphane, ne contenant pas de tégumens, sera d'autant plus promptement précipité avec de moindres proportions d'alcool, et en flocons d'autant plus volumineux qu'il proviendra de plus grosses fécules et aura été chauffé moins long-temps.

L'amidone précipitée par l'alcool n'est pas altérée; car recueillie, lavée, puis desséchée à basse température, à l'air ou dans le vide, elle jouit de toutes les propriétés qui caractérisent si bien ce principe immédiat.

Phénomènes observés par le contact du tannin.

Tous les liquides aqueux, diaphanes, froids, qui con-

(1) Les observations directes faites par M. Dutrochet offrent un accord remarquable avec toutes les expériences ici consignées, et prêtent à nos résultats l'imposant appui d'un autre ordre d'investigations. (*Voy.* son Mém. lu le 2 décembre 1833.)

tiennent l'amidone, soit extraite par les cinq procédés en question, soit soustraite à temps de la réaction de la diastase, peuvent offrir les phénomènes suivans :

La solution de noix de galle les trouble fortement, produit ensuite un précipité qui se réunit bientôt en flocons allongés, gris, opaques, puis en magma au fond du vase.

Les mêmes liquides contenant l'amidone et préalablement bleuis par l'iode, sont subitement décolorés par la solution de noix de galle; un précipité grisâtre se dépose ensuite.

Si l'on verse dans une solution aqueuse, filtrée, refroidie, d'amidone (obtenue par une partie de fécule dissoute à chaud dans 100 d'eau), peu à peu de la solution de tannin pur de M. Pelouze, on observe un précipité laiteux que l'excès de la première solution peut redissoudre.

Puis un précipité plus abondant qui rend le liquide blanc, opaque, ne se dépose pas, même au bout de six heures, ne se dissout pas, même dans beaucoup d'eau, qu'il rend opaque ou opaline pendant plusieurs jours.

Plus abondant encore par une nouvelle addition de tannin, le même précipité rend le liquide de plus en plus opaque. (Au bout d'un ou de plusieurs jours, une partie du précipité se dépose en magma poisseux; la chaleur le fait redissoudre, et le refroidissement le fait reparaître en suspension.)

Si l'on fractionne les liquides troubles ci-dessus, et qu'on observe une partie de chacun d'eux sous l'influence de la chaleur, on verra qu'ils deviennent tous limpides par des élévations de température qui varient

avec la proportion du composé, et reprennent leur opacité par le refroidissement.

Ainsi le liquide contenant déjà assez de précipité pour être opaque à 20° dans un tube de 6 millimètres, chauffé à 35°, devient diaphane ; refroidi à 30°, il commence à se troubler et à reprendre graduellement son opacité première.

Ces derniers phénomènes, reproduits plusieurs fois avec le même liquide, sont encore analogues à ceux que présente le composé bleu sous l'influence des variations de température, et nous semblent également dus à des solubilités variables ; avec ces changemens ils continuent du moins la série des réactions qui démontrent la présence et l'identité de l'amidone dans les produits examinés.

Effets de la solution d'iode.

Chacun des produits de la fécule traitée par les cinq procédés, de même que l'amidone pure et la fécule intacte, soit hydratés et gonflés d'eau froide, soit secs, enlèvent à l'eau l'iode qu'elle tenait en dissolution et la décolorent en se chargeant d'une coloration bleue ou violette graduellement plus intense. Ce phénomène se reproduit plusieurs fois en renouvelant la solution d'iode et jusqu'à saturation complète desdites substances devenues alors d'un bleu ou violet très foncé.

L'iodure d'amidone est opaque sous une épaisseur d'un centième de millimètre.

Le composé bleu est insoluble dans l'eau à toutes les températures intermédiaires entre 0 et + 65° ; on s'en

assure en laissant refroidir l'eau dans laquelle il est immergé, après l'avoir chauffée à divers termes entre ces limites (1).

Supposant que l'iodure d'amidone pouvait n'être dans l'eau que distendu sans avoir éprouvé une véritable dissolution, nous avons été portés à rechercher si des corps d'une excessive ténuité se déposant dans le même liquide ne l'entraîneraient pas, nous avons obtenu cet effet en employant :

1° L'*alumine en gelée*, elle précipite avec elle tout le composé bleu.

2° Le *charbon d'os en poudre fine*; même phénomène.

3° Le *phosphate de chaux précipité, puis lavé: suivant la proportion, il entraîne en se déposant tout ou seulement une partie de l'iodure.*

4° L'*ictyocolle, battue, détrempée, lavée à froid et divisée :*

Elle entraîne le composé bleu dans le réseau qu'elle déploie au milieu du liquide.

Guidés par les mêmes vues, nous avons encore été conduits à examiner si les liquides qui modifieraient très légèrement les propriétés de l'eau ne pourraient pas provoquer, par un effet d'exosmose ou de constriction, la séparation du réseau d'amidone bleue.

Tous les acides, les composés binaires et les sels es-

---

(1) L'observation publiée par M. Lassaigne constatant la décoloration du composé bleu par une certaine élévation de température et la coloration revenue après le refroidissement, nous a été fort utile dans cette série de recherches.

sayés ont produit cet effet avec une énergie et des phénomènes variés.

Nous citerons entr'autres les acides sulfurique, nitrique, hydrochlorique : les chlorures de calcium, de barium, de sodium : les sulfates de chaux, de fer, de cuivre, de potasse et d'alumine : le carbonate de soude, le chrômate de potasse, l'oxalate et l'hydrochlorate d'ammoniaque.

La forme des précipités, leur réunion plus ou moins rapide et complète, la proportion des agens employés pour manifester la séparation entre l'iodure et le liquide ont varié suivant : 1° que l'amidone conservait encore plus ou moins de cohésion, qu'elle était extraite de grosse fécule, en flocons plus volumineux, ou, 2°, au contraire, que, mieux divisée ou extraite de fécules plus ténues, elle devait échapper à l'influence d'une sorte de clarification mécanique.

De très minimes proportions de tous les agens solubles que nous venons d'indiquer déterminent à l'instant une séparation tranchée entre l'iodure formant un réseau d'un beau bleu foncé et le liquide incolore ou jaunâtre ou diaphane.

Pour fixer les idées par des nombres, nous dirons : 1° qu'une solution neutre de sulfate de chaux saturée (à 10° de température), étendue de seize fois son poids d'eau pure, suffit pour déterminer la séparation du réseau bleu, dans un volume égal au sien du liquide obtenu par la dissolution d'une partie de fécule de pommes de terre dans 100 parties d'eau; 2° qu'une solution contenant 0,0001 de son poids de chlorure de calcium mêlée à volume égal avec le même liquide bleui par un excès

d'iode provoque aussitôt la séparation du réseau bleu, mais que celui-ci, dans ces deux cas, occupe long-temps presque tout le volume, ne laissant voir que par des intervalles minces et près de la superficie, le liquide diaphane.

Par une courte ébullition de la fécule dans 100 parties d'eau et filtration, le liquide ne contient pas sensiblement d'amidone dissoute, ni même excessivement divisée; car, saturée d'iode, elle est entièrement précipitée par de très minimes proportions de diverses solutions acides ou salines, et *le liquide surnageant est incolore*, tandis qu'il serait coloré en bleu ou violet pour peu qu'il contînt d'amidone excessivement divisée, lors même qu'on aurait employé des proportions décuples du réactif précipitant.

L'amidone pure très divisée, dissoute à chaud, puis refroidie et saturée d'iode, exige de bien plus fortes proportions du précipitant pour montrer sa séparation, et d'autant plus qu'elle est plus divisée.

Dans ces expériences et dans une foule d'autres qu'il serait trop long de rapporter ici, l'iodure d'amidone, lorsqu'il est précipité, a d'ailleurs conservé toutes ses propriétés, et semble n'avoir éprouvé qu'un rapprochement entre ses parties, en raison de l'issue de l'eau provoquée par des solutions salines (1).

Une dernier ordre d'investigations restait, nous avons dû le consulter.

---

(1) En effet, *la température à laquelle s'opère la décoloration de l'amidone bleuie est plus élevée lorsque l'iodure sous l'influence de l'eau salée a pris une certaine cohésion*, toutes

Une partie de fécule fut délayée dans 100 parties d'eau, puis chauffée jusqu'à l'ébullition, décantée et filtrée plusieurs fois; la liqueur diaphane, étendue sur le porte-objet d'un excellent microscope de M. Vincent Chevallier, ne montraït plus dans le champ de l'observation aucun lambeau tégumentaire.

Saturée d'iode, elle offrait une teinte générale bleue ombrée.

Mêlée à volume égal avec de l'eau contenant 0,06 de solution (saturée pour la température de 10 degrés) de sulfate de chaux, son aspect, variant peu à peu, couvrit enfin tout le champ du microscope d'un réseau inégalement bleu, laissant apercevoir entre ses *mailles* des interstices pâles et d'autres incolores.

Le même effet eut lieu et fut plus prononcé encore par le mélange, à volume égal, entre le même liquide bleu et une solution contenant 0,0001 de chlorure de calcium.

L'addition au mélange précédent d'un demi-volume de solution contenant 0,01 de chlorure de calcium, fit voir distinctement sous le microscope la contraction du réseau, qui devint beaucoup plus foncé par suite du rapprochement et de la superposition de ses parties, et laissa entre ses larges flocons déchirés de plus grands intervalles du liquide diaphane.

Le léger dépôt extrait du liquide qui avait bouilli, en contact avec 0,01 de fécule, présente au microscope de

---

choses égales d'ailleurs. Cette circonstance aurait de même pour effet de retarder la dissolution de toute autre matière soluble seulement à chaud.

larges tégumens aux formes arrondies, fendus et affaissés.

Le liquide filtré, diaphane, rapproché jusqu'à légère viscosité, se prit en refroidissant en une gelée opaline; délayé alors dans 100 parties d'eau, le mélange, chauffé à l'ébullition, déposa un sédiment léger qui, sous le microscope, montra de larges pellicules unies, à bords anguleux, peu consistantes.

Le même traitement, répété sur le liquide extrait une seconde fois par filtration, reproduisit, après le rapprochement, les mêmes pellicules d'amidone agglomérée; on les obtint encore une troisième et une quatrième fois, mais de plus en plus légères, après le resserrement du réseau d'amidone, qui cependant avait quatre fois successivement passé en *solutions* diaphanes au travers des filtres. Chaque fois aussi les lambeaux d'amidone se dessinaient, sous l'influence de l'iode, *en nappes bleues, à bords déchirés, n'offrant qu'une faible consistance*, bien différentes en cela des tégumens.

Ainsi tous les phénomènes curieux de l'iodure observés comparativement en présence de divers réactifs, soit à l'œil nu, soit au microscope, démontrent que l'*amidone identique dans la fécule et dans le produit épuré de la réaction incomplète de la diastase*, ne diffère que par une division variable; la coloration par l'iode y fait apparaître des différences de cohésion, lorsque de nombreux agens, indiqués ici pour la première fois, viennent tracer une démarcation entre le liquide et le réseau bleu.

Réaction de la baryte.

L'un des caractères de l'amidone obtenue en solution refroidie est de donner avec la solution de baryte un précipité volumineux, blanc, opaque, soluble dans un excès peu considérable d'eau. Cette solution laisse déposer du carbonate de baryte sous l'influence d'un courant d'acide carbonique; filtrée alors et rapprochée à siccité, elle reproduit l'amidone en plaques hydratables, bleuissant par l'iode, et offrant les phénomènes de coloration et de décoloration, et ceux que produit une division excessive. En effet, plus divisée encore que par tous les moyens précédens, il devient très difficile et quelquefois impossible de précipiter son iodure par les solutions précitées, employées même en très fortes proportions.

La solution de baryte contracte très fortement la fécule, lorsque celle-ci est prodigieusement gonflée et que ses tégumens sont rompus dans l'eau bouillante.

L'empois est ainsi séparé en deux parties distinctes : l'une très liquide, l'autre ayant acquis par l'expulsion de l'eau une forte cohésion, présentant une masse dure, tenace, élastique, très difficilement perméable en raison des tégumens interposés qui adhèrent très fortement à l'amidone, et par celle-ci très fortement entre eux.

Lors même que l'amidone est beaucoup plus dilatée encore, et séparée des tégumens à l'aide d'une filtration, elle éprouve par la solution de baryte une contraction telle, qu'elle est aussitôt précipitée.

Mais dès que cet agent, par sa combinaison graduellement complétée, a détruit la forme spongieuse con-

tractée de l'amidone, la dissolution entière s'effectue *dans la même quantité d'eau* au milieu de laquelle la précipitation s'était faite.

Il paraît ainsi démontré que dans la fécule l'*amidone est spongieuse, très dilatable*, puisque le premier effet qu'elle manifeste dans les expériences précitées est une contraction considérable, capable d'exprimer l'eau au travers des enveloppes tégumentaires, ou de précipiter momentanément l'amidone dans un excès d'eau, qui redissout ensuite la combinaison dès qu'elle est achevée (1).

Le *sous-acétate de plomb* donne avec l'amidone un précipité insoluble, même dans un excès d'eau.

L'eau de chaux précipite aussi l'amidone en flocons variables, suivant l'état de division de cette substance.

Les solutions de sulfate de cuivre, de persulfate de fer, de chlorure de barium, de deuto-chlorure de mercure et de divers sels, ne précipitent pas l'amidone dissoute à chaud, puis refroidie.

Réactions de la diastase.

Parmi un si grand nombre de réactions susceptibles de bien caractériser l'amidone et de démontrer sa présence et ses proportions, aucune n'est aussi remar-

---

(1) Parmi les faits précédemment exposés qui concourent à la même démonstration, nous rappellerons :

1° La contraction par tous les sels et les acides, du réseau d'amidone bleui par l'iode ;

2° Le resserrement mécanique qui fait apparaître l'amidone spongieuse par la simple évaporation dans le vide, de l'eau qui la gonflait et qui *semblait l'avoir dissoute*.

quable, aussi spéciale que celle de la diastase qui nous reste à décrire.

Cet agent démontre non seulement la présence de l'amidone et les proportions variables des tégumens qui l'accompagnent, dans les produits de plusieurs des modes de préparation indiqués ci-dessus, comme dans la fécule intacte, en détruisant toute adhérence entre les tégumens ainsi désagrégés et l'amidone; mais encore elle peut faire sortir la substance soluble, que donne sa réaction sur la fécule, des divers tissus organiques qui renferment celle-ci (1).

Nous allons examiner maintenant les produits de la réaction complète de la diastase sur la fécule.

A cet effet, on traite la fécule, délayée à froid dans cinq fois son poids d'eau, par 0,005 de diastase; on laisse réagir entre les températures de 70 à 75°, on s'assure, en mêlant une goutte de solution d'iode, que la totalité de l'amidone est transformée (2).

(1) Un Mémoire que M. de Saussure vient de communiquer à l'Académie, joint à ceux de tous les savans dont nous avons rappelé les recherches, offre une preuve de plus des difficultés dont ce sujet paraissait naguère hérissé et qui, nous l'espérons du moins, auront été aplanies par nos laborieux efforts.

L'agent que M. de Saussure obtient ne fait dissoudre qu'une fois et demie son poids de fécule, tandis que notre diastase rend fluide 2000 fois son poids. Les deux produits de la réaction séparés par M. de Saussure retiennent encore de l'amidone, tandis que ceux que nous avons éliminés n'en présentent plus de traces.

(2) Une légère proportion d'amidone très divisée reste quelquefois engagée dans le mélange sans que sa présence soit décé-

On peut alors voir nager dans le liquide et se déposer lentement les débris tégumentaires en flocons légers; ceux-ci sont totalement privés d'amidone et désagrégés; l'iode ne les colore plus en bleu.

Leur proportion est de 0,0004, en y comprenant les corps inorganiques (silice, carbonate et phosphate de chaux) et des traces d'huile essentielle; l'ensemble de ces derniers corps offre des proportions variables entre 0,0004 et 0,001 dans les diverses fécules.

La solution de la fécule par la diastase, rapprochée et desséchée avec les plus grands soins, soit à 100°, soit dans le vide sec, donne un produit dont le poids total est égal à la somme des poids de la fécule et de la diastase employés; ainsi donc les élémens de l'amidone, sous l'influence nouvelle, se sont arrangés dans un autre ordre, mais sans aucune perte appréciable; et cependant on va voir combien sont évidentes et différentes les propriétés caractéristiques des deux substances nouvelles, une *gomme* et un *sucre*, qui viennent d'être produites aux dépens de l'amidone transformée tout entière.

---

lée par l'iode; mais séparée du sucre par l'alcool, elle reste avec la gomme et se sépare ensuite lorsqu'on dissout celle-ci dans l'alcool faible à 0,30 ou 0,35.

Dans la fécule préalablement hydratée par un séjour de quelques heures dans l'eau, l'amidone gonflée ayant une cohésion moindre, est bien plus rapidement transformée par la diastase que lorsqu'on l'a, au contraire, fortement desséchée.

Sucre et gomme produits par la réaction de la diastase sur l'amidone.

Voici d'abord les caractères communs à ces deux subtances, et qui les distinguent de l'amidone.

Elles sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool faible; leur solution rapprochée retient l'eau fortement, même au milieu de l'alcool à 88 centièmes.

Dissoutes dans l'eau, elles ne sont pas précipitées par le tannin, l'infusion de noix de galle, le sous-acétate de plomb, la chaux ni la baryte; l'iode ne les colore pas en bleu.

Reprises séparément ou ensemble par la diastase, elles n'éprouvent pas de transformation ultérieure.

Tous ces réactifs exercent, au contraire, par les phénomènes que nous venons de décrire, leur influence remarquable sur les solutions d'*amidone*.

Ni le charbon d'os, ni l'alumine en gelée, aucun des composés binaires, des acides, des oxides, des sels métalliques, soit neutres, soit à réaction acide ou alcaline, jusqu'ici essayés, ne précipitent ni le *sucre* ni la *gomme* d'amidone ainsi obtenus.

L'alcool, depuis 95 centièmes jusqu'à l'état anhydre, ne dissout ni l'un, ni l'autre.

Toutefois les propriétés caractéristiques suivantes séparent nettement l'un de l'autre ces deux produits de la réaction de la diastase.

Le sucre est dissous sans reste par l'alcool à 84 cent., tandis que la *gomme* est précipitée par cet agent, et se rassemble hydratée au fond du vase.

Il offre une saveur très sucrée, tandis que la gomme légèrement mucilagineuse est sans saveur marquée. Elle est très soluble dans l'alcool à 0,30, moins dans l'alcool à 0,45, et insoluble dans l'alcool à 0,50.

Le sucre, sous l'influence de la levure, de l'eau et d'une température convenable, se transforme complètement en alcool et en acide carbonique (1); placée dans les mêmes circonstances, *la gomme d'amidone* ne donne pas d'alcool; c'est elle qui communique à la bière la propriété mucilagineuse qui retient l'acide carbonique, rend la mousse persistante, fait reconnaître cette boisson obtenue des grains ou de la fécule, et la distingue de celle qu'on a essayé de préparer avec d'autres matières sucrées, contenant peu ou point de substances gommeuses. C'est encore à cette sorte de *gomme* que l'on doit attribuer les effets de la bière employée dans une peinture particulière, effets reproduits et variés dans les applications de la *dextrine* obtenue par la diastase.

La même gomme, sous l'influence de quatre volumes d'eau aiguisée d'un centième d'acide sulfurique et chauffée à 100 degrés, se transforme en *sucre*.

Le sucre que donne la diastase est beaucoup plus difficile à dessécher et plus hygrométrique que la gomme; malgré des tentatives nombreuses, nous ne sommes pas parvenus à obtenir ce sucre en cristaux, quoique nous l'ayons extrait avec assez de soin pour qu'il fût incolore; nous sommes donc fondés à le regarder comme incristallisable; il reste liquide, plus ou

---

(1) L'amidone n'éprouve pas ces transformations directement.

moins fluide ou flexible et diaphane, avec des proportions d'eau de plus en plus réduites, et ne se prend à aucun terme en masse, comme le sucre obtenu de la fécule par l'acide sulfurique.

D'après les expériences de M. Biot, la *gomme* obtenue de la fécule par la *diastase* exerce sur le plan de polarisation la rotation à droite; il conviendrait donc sans doute de lui conserver le nom de *dextrine* ou de *gomme-dextrine*.

Nous résumerons ici les faits précédens en les appliquant d'abord à décrire la composition de la fécule, la formation de l'empois et les phénomènes de la réaction de la diastase.

Composition de la fécule.

Il nous paraît résulter évidemment de nos expériences que la fécule est formée d'*amidone* et de *tégumens*.

L'*amidone*, incolore, diaphane, insoluble, gonflée facilement par l'eau froide, plus fortement par l'eau chaude, constitue au moins 0,995 du poids des fécules; les 0,004 à 0,005 restant, comprennent plusieurs substances qui complètent à sa superficie une pellicule très mince.

Tégumens ou *enveloppe*. — Les particules tégumentaires sont réunies entre elles par l'amidone interposée, fortement adhérente, extensible sous l'influence de l'eau et de la chaleur. Divers corps en proportions variables très minimes adhèrent à cette enveloppe : ce sont surtout du carbonate et du phosphate de chaux, de la ilice, de l'huile essentielle (dans laquelle réside le

principe du goût particulier) et accidentellement plusieurs oxides (1).

La composition de la fécule ainsi déduite de faits nombreux s'accorde d'ailleurs avec les diverses réactions observées ; nous nous bornerons à exposer ici la formation de l'*empois*, et sa dissolution par la diastase.

Formation de l'empois.

Si l'on élève doucement la température de la fécule dans l'eau jusqu'à 100°, l'amidone peu à peu gonflée en absorbant le liquide, sans doute par un léger effet d'endosmose, fera étendre et puis rompre son enveloppe.

La plus grande partie de cette substance mise en liberté deviendra plus volumineuse, se répandra dans la solution, tandis que l'enveloppe s'affaissera, retenant entre ses parois une partie de l'amidone fortement adhérente.

Si la proportion de l'eau était de 100 fois le poids de la fécule, l'amidone sortie pourrait traverser en grande partie un filtre, même double et mouillé, tandis que tous les tégumens et la portion d'amidone interposée resteraient en magma sur le papier; soumis au microscope, ils ne montreraient que des sacs à formes arrondies irrégulièrement et aplaties (2).

Si la proportion d'eau est de beaucoup moindre, et,

(1) Toutes les fécules de pommes de terre que j'ai examinées faisaient virer au bleu le papier rouge de tournesol : elles contenaient du carbonate de chaux.

(2) Le liquide bien filtré ne retient pas de tégumens, car

par exemple entre 5 et 20 fois seulement le poids de la fécule, l'amidone spongieuse, gonflée, adhérente aux tégumens ouverts, forme ce mélange consistant que l'on connaît sous la dénomination d'empois, et dont on peut faire varier ou détruire à volonté la consistance par des moyens mécaniques, et qui diffèrent même suivant la cohésion et le volume de l'amidone dans les fécules différentes.

Dissolution et transformation de la fécule par la diastase.

Les phénomènes que présentent les modifications dans les proportions de la diastase, la durée du contact et de la température, pendant la décomposition de la fécule, s'expliquent ainsi :

Lorsque, par exemple, une proportion suffisante de diastase est projetée dans de l'empois épais, à la température de 70 à 75°, qu'une vive agitation multiplie les points de contact où la réaction s'opère, une liquéfaction presque subite a lieu.

Si l'on chauffe très lentement le mélange en mêmes proportions de fécule et de diastase, les parties de l'amidone distendues, qui perdront successivement leur consistance spongieuse en se dissolvant, ne pourront jamais être assez gonflées, abondantes à la fois et inaltérées, pour former empois, lors même que la quantité d'eau ne serait que quintuple de celle de la fécule.

---

aucun vestige tégumentaire ni d'autres corps ne s'y dépose après la réaction de la diastase. L'observation directe au microscope n'en peut d'ailleurs déceler de traces.

Dans tous les cas, les particules tégumentaires désagrégées par la dissolution de l'amidone qui les réunissait, se rejoindront en flocons légers dans le liquide.

Une expérience microscopique très curieuse, que M. Dumas a faite pour observer la réaction de la diastase, et que nous avons répétée plusieurs fois, consiste à placer dans une petite cavité entre deux lames de verre quelques gouttes de solution de diastase et plusieurs grains de grosse fécule, puis à chauffer graduellement sous le microscope. En observant avec attention, on voit les grains se gonfler, éclater, puis s'évanouir aussitôt; ils disparaissent tous successivement ainsi et très vite, dès que la réaction vive commence, vers 70° centésimaux.

Conclusions.

1° L'amidon des céréales et les fécules de la pomme de terre, des patates, etc., sont formés d'amidone et de tégumens.

2° Les tégumens varient dans les différentes fécules par la présence ou les proportions d'une substance âcre, nauséabonde, tenace, qui leur communique un goût spécial, résiste à l'eau, mais que l'alcool peut enlever, les rapprochant ainsi des fécules *exotiques* qu'elles peuvent remplacer alors.

3° Les réactions de l'eau, des solutions de l'iode, de la baryte, de la chaux et de la diastase s'exercent au travers des *tégumens*. Cette dernière occasione leur rupture par un effet d'endosmose, que détermine la formation de deux substances solubles sous chaque enveloppe.

4° L'*amidone* identique chimiquement dans les diffé-

rentes fécules ou partiellement altérée, quelquefois par la diastase, varie dans son volume et sa cohésion.

5° *Insoluble à froid*, elle s'hydrate en laissant pénétrer l'eau entre ses parties gonflées peu à peu.

6° Spongieuse, considérablement étendue par une courte ébullition dans 100 fois son poids d'eau, elle ne paraît pas s'y être réellement dissoute, bien qu'elle passe alors en grande partie au travers des filtres, car le rapprochement à chaud ou à froid, à l'air ou dans le vide, lui rend sa cohésion. On la fait apparaître d'ailleurs précipitée avec des caractères physiques différens, par une série de réactions nouvelles, lorsqu'elle est extraite de fécules différentes et inégalement divisées.

7° Les caractères ci-dessus (2°, 4°, 6°) expliquent et la formation de l'empois et ses différens caractères, lorsqu'il est obtenu de certaines fécules; en effet, le goût spécial tient à la matière soluble dans l'alcool, et la consistance variable tient à la présence des tégumens plus ou moins larges entr'ouverts et aux flocons plus ou moins volumineux et résistans de l'amidone interposée plus ou moins distendue.

8° Les tégumens entièrement privés d'amidone ne bleuissent plus sous l'influence de l'iode.

9° L'amidone seule dans la fécule produit les phénomènes de colorations et de décolorations, d'opacité et de diaphanéité, alternatifs, par l'iode, l'alcool et le tannin. Ces divers phénomènes tiennent tous à des solubilités différentes par des variations de la température et de l'état d'agrégation de l'amidone; les variations dans les formes et la division de l'amidone se manifestent notamment dans la précipitation de son *iodure* à l'aide de

toutes les solutions salines ou acides essayées et pour la première fois indiquées ici.

10° L'*amidone* seule, parmi les principes immédiats que nous ayons observés, se transforme en une *gomme* et un *sucre* sous l'influence de la diastase, de l'eau et de la température. La somme des poids de la gomme et du sucre formés simultanément est égale au poids de l'amidone : celle-ci peut être extraite du produit de la réaction arrêtée à temps. (Nous avons conservé à la substance obtenue en grand, en laissant plus ou moins réagir la diastase sur la fécule, le nom de *dextrine*, nom sous lequel, annoncée par MM. Biot et Persoz, elle excita nos premières recherches et fut utilement et rapidement popularisée.)

11° Dans la préparation de la bière et de quelques autres boissons alcooliques, il est important d'opérer la transformation complète de l'amidone en sucre et en gomme, afin d'éviter la précipitation de la portion non transformée qui troublerait le liquide ultérieurement.

12° La présence d'une foule de corps solubles ou insolubles, neutres ou doués d'une légère réaction alcaline ou acide, n'empêche pas la réaction spéciale de la diastase.

13° Celle-ci peut être entravée cependant par le tannin, qui forme avec l'amidone un composé insoluble à froid, soluble de plus en plus aux températures graduellement élevées au dessus de 35° centésimaux.

14° Les solutions brutes contenant de la diastase peuvent être épurées non seulement par une température de 75° centésimaux, qui coagule certaines matières organiques, mais encore par une filtration sur le charbon d'os

qui élimine les substances colorantes sans précipiter la diastase, ni le sucre, ni la gomme, produits de sa réaction (1).

15° Dans les premiers développemens de certaines plantes, la diastase, placée précisément au point où l'amidon doit être rendu assimilable, élimine les tégumens et transforme l'amidone, insoluble jusque-là, en deux nouveaux principes immédiats, très solubles, qui peuvent facilement être infiltrés dans les conduits *séveux*. (Cette vue, indiquée dans le rapport de MM. Dumas et Robiquet, a été démontrée directement par M. Dutrochet, qui en a déduit de hautes considérations de physiologie végétale et animale.)

16° La diastase ne transforme ainsi que l'amidone, car elle est sans action sur la gomme, l'inuline, l'albumine, le gluten, les tégumens, le ligneux et sur tous les produits inorganiques essayés.

17° Le nouveau procédé d'extraction à froid de la diastase indiqué ici, est plus facile et plus sûr que celui dont nous avons donné la description dans notre premier mémoire.

18° Pendant la germination, la proportion de la diastase augmente avec le développement de la gemmule et jusqu'à ce que celle-ci, dans l'orge, par exemple, ait atteint une longueur égale à celle de chaque grain germé.

19° Les tégumens débarrassés de toute l'amidone adhérente forment seulement 0,003 du poids de la fécule.

---

(1) Dans la fécule hydratée l'amidone ayant moins de cohésion est plus rapidement transformée par la diastase.

20° L'amidone est précipitée par l'alcool, le tannin, le sous-acétate de plomb, la chaux et la baryte. Le composé qu'elle forme avec ce dernier corps est dissous à chaud et à froid par un excès d'eau; si l'on élimine alors la baryte, on en obtient l'*amidone* tellement divisée que son *iodure* n'est plus précipité par les solutions salines.

Pour compléter l'exposé des faits nouveaux contenus dans ce second mémoire, nous ajouterons, et la correspondance de la Société d'Encouragement le prouve, que les nombreux usages de la *dextrine*, signalés dans le rapport de MM. Dumas et Robiquet, se répandent chaque jour par les conseils de plusieurs savans de l'Institut, et l'intervention de manufacturiers habiles.

Dans les laboratoires et dans l'économie agricole, la *diastase* sera surtout utile pour l'analyse des fécules, de la farine, du pain, et de diverses substances amylacées; c'est un des plus élégans procédés d'analyse de la matière organique, procédé *que rend plus certain encore aujourd'hui l'inertie démontrée de la diastase sur les principes immédiats autres que l'amidone.*

Le même agent offre le moyen facile d'obtenir la *dextrine commerciale* et les *tégumens* de la fécule exempts d'amidone; de se procurer abondamment cette dernière substance, et de la convertir complétement à volonté en *gomme* et en *sucre*, sans faire usage d'aucun agent insalubre.

Enfin, qu'il nous soit permis de rappeler, en terminant ici, une des plus heureuses applications de la *dextrine* due à l'un des membres de cette Académie.

M. Serres ayant supposé que cette substance nouvelle

pouvait remplir les indications de la gomme arabique, sans présenter la saveur fade qui rebute les malades, en a depuis reconnu les bons effets dans le service de l'un des grands hôpitaux de Paris (1).

On voit combien de travaux encore peuvent être entrepris à l'aide des données acquises sur la *diastase*, l'*amidone* et *leurs applications* aux arts agricoles et manufacturiers, à l'hygiène et à l'économie domestique.

Note sur le Mémoire de M. Guérin.

Dans la crainte que la question ne paraisse pas encore assez claire, j'offre de prouver, à l'aide d'expériences décisives :

1° Qu'aucun des principes immédiats dénommés *amidin soluble*, *amidin tégumentaire* et *amidine* ne possède ni isolément, ni réuni aux deux autres, les propriétés physiques de l'amidone telle qu'elle existe dans la fécule.

2° Que chacune des trois substances de M. Guérin possède toutes les propriétés chimiques de l'amidone (sauf la minime proportion de tégumens dans l'une

---

(1) On transforme directement aujourd'hui dans les officines des hôpitaux la fécule en une solution immédiatement potable de *gomme* et de *sucre*, et sans plus de difficulté que l'on en éprouverait à préparer une tisane ordinaire.

Nous avons appris que M. Dumas pendant son dernier voyage fit essayer par des fabricans de Lyon, Nîmes et Marseille, la dextrine pour les apprêts et l'impression des tissus de soie, et que les résultats heureux de ces premières tentatives promettent d'importantes améliorations dans cette belle industrie.

d'elles, et de corps étrangers introduits par l'opération dans la dernière).

3° Que l'*amidin soluble* avant le rapprochement de sa solution est de l'amidone gonflée étendue d'eau; qu'après le rapprochement et les lavages prescrits, c'est de l'amidone douée de plus de cohésion que dans la fécule.

4° Que l'amidin tégumentaire n'est autre chose que de l'amidone à laquelle le traitement et la présence des tégumens donnent une très forte cohésion.

5° Que l'amidine est de l'amidone très divisée, plus une portion altérée par suite du mode d'extraction (1).

PAYEN.

Nouvelles Expériences sur la Caloricité des courans électriques;

PAR M. PELTIER.

Les effets calorifiques que produit un courant électrique n'ont jamais été mesurés avec des instrumens assez sensibles pour qu'on pût apprécier la variété de phénomènes qui l'accompagne lorsqu'il n'a qu'une très faible intensité. Avec les moyens d'investigations dont on a fait usage jusqu'ici, il a toujours fallu employer un courant énergique dont le résultat a été une constante élévation de température; aussi n'est-ce que sous ce rapport

(1) Privé depuis la rédaction de notre premier Mémoire de la collaboration de M. Persoz, je dois assumer seul la responsabilité de ce qui serait contesté dans ce deuxième mémoire. PAYEN.

que l'on a étudié son effet depuis Children jusqu'à nos jours.

Cette identité d'effet a fait considérer comme résultat constant d'un courant électrique une élévation de température qui peut aller jusqu'à la fusion et la vaporisation. C'était reconnaître en d'autres termes que tout courant électrique, traversant tel conducteur que ce soit, altérait et enfin rompait les rapports de l'affinité des corps. Cette conclusion absolue avait lieu de surprendre, puisque l'on savait depuis Davy, et principalement par les nombreux travaux de M. Becquerel, qu'un courant électrique peut tantôt détruire et tantôt produire des affinités selon le degré d'intensité qu'on a su lui donner. Il y avait donc doute pour moi sur cette loi absolue de caloricité de tout courant électrique, lorsqu'un effet inattendu me mit sur la voie de recherches spéciales sur ce sujet.

Le rang de conductibilité électrique n'est pas bien établi pour l'antimoine et le bismuth. Ces deux métaux n'étant pas ductiles n'ont pu être soumis à l'expérience avec des longueurs suffisantes pour donner des résultats certains. Je cherchais à déterminer ce rang sur des barreaux courts et minces en employant un courant d'une intensité excessivement faible. Ces barreaux n'avaient que 45 millimètres de longueur sur un millimètre $\frac{1}{2}$ de section. Des barreaux semblables de plomb, de zinc, de fer, etc., étaient soumis au même courant pour avoir des points de comparaison. Pour simplifier l'expérience autant que possible, j'avais rejeté les galvanomètres à long fil pour n'avoir pas à tenir compte de leur inertie ; j'en pris un fait d'une lame de cuivre large d'un centimètre,

faisant un seul tour, et dont les aiguilles à la Nobili donnaient trois à quatre oscillations par minute. Je pouvais donc négliger la résistance du conducteur formant le galvanomètre, et prendre alors la source d'électricité la plus faible possible afin d'apprécier celle des plus petits barreaux. Je me procurai le faible courant dont j'avais besoin par une élévation de température de 10° à la soudure d'un couple thermo-électrique zinc et cuivre ; je mesurai la déviation obtenue en plaçant successivement dans le circuit les petits barreaux de plomb, de fer, de zinc, etc., enfin de bismuth et d'antimoine. Ma source électrique était toujours la même, je savais donc à n'en pas douter et le sens du courant et son degré d'énergie. Je ne vis pas sans surprise que, toutes les fois que je plaçais un barreau de bismuth, la déviation de mon aiguille était opposée au sens du courant primitif. J'attribuai d'abord ce résultat inverse à l'inégale élévation de température à l'un des bouts du barreau, soit par le calorique lumineux ambiant, soit par le rayonnement de mon corps. Je pris alors toutes les précautions convenables pour abriter l'expérience, en couvrant le tout d'une cage en verre entourée d'un corps opaque. Après avoir ainsi écarté toute influence extérieure, le courant n'en resta pas moins inverse.

Surpris de la persistance d'un résultat aussi inattendu, j'ai dû chercher à recueillir la plus légère altération de température qui pouvait s'opérer à la jonction de ces métaux et sous l'influence du courant primordial ; altération qui serait la cause d'un courant secondaire plus intense que celui si faible et si peu résistant du zinc et du cuivre chauffés seulement de 10° à l'une des

soudures. Après plusieurs essais, je m'arrêtai à une pince thermo-électrique, dont les mâchoires étaient formées de deux couples, bismuth et antimoine. Ces deux couples sont liés entre eux d'abord par un fil de cuivre entre l'extrémité antimoine d'une des mâchoires et l'extrémité bismuth de l'autre; puis par un galvanomètre de 84 tours, le bismuth du premier couple à l'antimoine du second. C'est donc une petite pile thermo-électrique de deux couples disposés de manière à serrer entre leurs extrémités libres ou mâchoires le fil conducteur que l'on veut expérimenter. Cet instrument a l'avantage de produire un contact égal du fil en expérience, tandis que les piles plus nombreuses, dont les couples sont placés en ligne, donnent des résultats variables, selon le degré de proximité et de contact de chacun des couples qui composent la pile. Il est d'autres formes à donner à ces thermoscopes métalliques pour les rendre plus sensibles; mais c'est celle de pince qui est la plus convenable pour le genre d'expérience dont nous avons à rapporter les résultats. Nous parlerons des autres formes que nous avons employées, en faisant connaître leur application spéciale.

Cette pince, placée à l'extrémité d'une crémaillère, peut parcourir un espace de 15 centimètres, et mesurer ainsi, sans rien déplacer, la température d'une longueur égale du fil conducteur, tendu entre deux pinces en cuivre, le tout recouvert d'une cage en verre. Il est encore un objet indispensable, c'est un mesureur du courant que l'on fait passer dans le fil en expérimentation. Pour avoir des résultats comparables, il faut opérer sur des quantités connues d'électricité. On placera donc dans le

circuit une large lame de cuivre, au dessus de laquelle sera une aiguille aimantée, ou, mieux encore, un système d'aiguilles à déviations proportionnelles, comme nous le ferons connaître plus tard. Avec l'instrument ainsi disposé, j'avais six objets à constater :

1° Tout courant électrique, quelle que soit son intensité, élève-t-il infailliblement la température des conducteurs homogènes ?

2° Quelle que soit la modification qu'il opère, a-t-elle lieu également dans toute la longueur du conducteur?

3° Quelle loi suit le changement de température selon la longueur ou selon la section du fil conducteur ?

4. Quels sont les rapports entre les changemens de température qu'un même courant fait éprouver aux divers métaux tirés en fils de même dimension ?

5° Quel effet se produit aux alternatives des conducteurs solides ou liquides ? et dans les alternatives des conducteurs solides, quelle différence résulte du simple contact ou de la soudure ?

6° Quel est l'ordre des substances diathermanes de la caloricité électrique ?

J'ai dû étudier ces divers produits d'un courant électrique, et je l'ai fait avec des instrumens particuliers, que je ferai connaître à fur et à mesure que je publierai mes résultats. Dans le présent Mémoire, je ne donnerai que ceux du Ier, du IIe, du IIIe paragraphe et d'une partie du IVe. Les autres seront le sujet d'une publication prochaine.

§ Ier. Pour résoudre la première question, j'ai placé des fils de métaux et de diamètres différens entre les mâchoires de ma pince thermoscopique, et j'ai varié l'in-

tensité du courant en toute proportion. Dans les limites de sa sensibilité, ou l'instrument n'a rien indiqué, ou il a donné l'indice d'une élévation de température dans la longueur non interrompue d'un conducteur de métal ductile tiré à la filière ou laminé. Les métaux qui cristallisent comme le bismuth, l'antimoine et l'arsenic, ont besoin de nouvelles investigations.

§ II. L'élévation de température étant reconnue dans les conducteurs homogènes, je l'ai mesurée dans toute la longueur des fils, et je l'ai trouvée égale partout, à l'exception des extrémités, où elle augmente ou diminue, selon que les attaches qui retiennent le fil sont moins bons ou meilleurs conducteurs que lui. Ainsi, un fil de zinc entre des fils de cuivre et de fer de même diamètre donne, sous un courant constant, des températures différentes à chacune de ses extrémités, comme nous l'indiquerons au paragraphe IV. Lorsque les attaches sont des pinces en cuivre, la diminution de température se fait sentir à deux ou trois centimètres de distance selon l'intensité du courant.

§ III. Quelle que soit la longueur d'un conducteur, l'élévation de température est la même sous un même courant, lors même que l'on ferait plonger une anse du conducteur dans un liquide froid. J'entends par même courant, celui qui opère une égale déviation au mesureur. Si un courant de 20° élève la température de 10° dans un fil d'un décimètre de long, ce courant obtenu de 20°, traversant un fil de plusieurs mètres, élèvera également la température de 10° sur toute la longueur. Il faudra donc rendre la source électrique plus énergique pour obtenir une même quantité avec un conducteur

plus imparfait. Mais quelques moyens qu'on emploie, soit la plus grande surface d'un seul couple, soit la disposition en pile de plusieurs couples, dès l'instant que l'on a obtenu un circuit complet de 20°, l'élévation de température sera de 10° sur toute la longueur du fil, sauf dans le voisinage des attaches. C'est donc la quantité d'électricité qui achève le circuit qui détermine l'élévation de température, et non la quantité arrêtée. Par exemple, si on prend un seul couple ayant de grandes dimensions, on aura, je suppose, les 20° voulus en immergeant un centimètre. Si l'on décuple la longueur du mauvais conducteur, il faudra immerger tout le couple pour retrouver les 20°. Il en est tout autrement avec une pile. Si les 20° sont obtenus avec l'immersion d'un centimètre, il faudra, au plus, doubler cette immersion d'un centimètre avec une pile de six couples pour retrouver le même courant, et, dans l'un comme dans l'autre cas, la température sera la même. Il n'y a donc pas de loi à formuler sur la perte que fait éprouver l'allongement du conducteur; elle varie comme la source électrique elle-même. Cette perte est grande lorsque la recomposition en retour est facile; faible, lorsque cette recomposition est difficile.

La seconde partie de la troisième question est d'une solution plus absolue. Voici quelques uns des résultats que j'ai obtenus.

Sous un courant de	La température d'un fil de cuivre de $0^{mm},1$ a été de	
2°	0°,7	Tous ces degrés sont galvanométriques, et proportionnels aux forces.
4°	2°	
6°	4°	
8°	6°	
10°	9°	
12°	12°	
16°	18°	
20°	27°	
24°	36°	

Voici des résultats sur la section des fils.

Diamètre des fils.	Par un courant de 15°.	Par un courant de 30°.
0,8	2°,4	7°
0,6	4°,7	14°
0,4	7°	21°
0,3	14°	42°

Ainsi les rapports sont comme 2 : 3. C'est-à-dire que pour un courant double ou une section moitié, la température est triple.

§ IV. Après avoir étudié avec mon nouveau thermoscope l'influence d'un courant sur un fil continu, j'ai dû chercher à constater ce qui se passait dans les alternatives des conducteurs; je les ai formées en soudant bout à bout divers fils métalliques. En plaçant ma pince thermoscopique aux soudures, j'ai pu constater que la température variait selon le sens du courant. Pour la plupart des métaux, c'est lorsque le courant négatif passe du meilleur conducteur dans le moins bon qu'a lieu la plus grande élévation de température, comme lorsque

ce courant passe du cuivre au fer, au zinc, au plomb, à l'étain, etc., etc. Le contraire a lieu lorsque c'est le courant positif. Ainsi un fil de zinc de $0^{mm},8$ soudé à un fil de cuivre d'un côté et à un fil de fer de l'autre, a donné les résultats suivans sous un courant constant de 20°.

A la soudure zinc et fer, sous le courant négatif passant du zinc au fer, la température s'est élevée de 30°.

Par le courant positif........................ 13°.

A la soudure cuivre et zinc, le courant négatif passant du cuivre au zinc a donné............. 26°.

Par le courant positif........................ 14°.

Ce seul exemple doit suffire pour la constatation du fait; le tableau complet de toutes les différences qu'offrirait la jonction des divers métaux demanderait un travail spécial sans rien ajouter de plus à la science.

Il est d'autres métaux qui ne donnent pas seulement une moins grande élévation de température, mais aux soudures desquels il y a un abaissement notable. Ces métaux sont ceux qui cristallisent, comme le bismuth et l'antimoine qui donnent le maximum d'effet, et probablement l'arsenic.

Le gros fer, dont les grains sont comme cristallisés, me l'a donné à un très faible degré; mais je n'ai pu l'obtenir du fer doux et tiré en fil.

J'ai soudé une lame de bismuth à une lame de cuivre et j'ai fait traverser ce conducteur mixte par un courant électrique dont j'ai élevé successivement la tension : j'ai obtenu le résultat suivant à la soudure par laquelle entrait le courant négatif.

Le courant de	Température produite
15°	— 2°,5
20°	— 4°,5
28°	— 4°,5
30°	0°
35°	+ 4°

A la soudure positive on a une élévation de température qui s'accroît de 10 à 50°.

Entre l'élévation de température à un bout et son abaissement à l'autre, il y a donc un zéro qui rétrograde selon que l'on approche ou s'éloigne du maximum d'effet. En augmentant l'intensité du courant, le zéro rétrograde jusqu'à la soudure, puis il y a élévation de température, mais toujours inférieure à celle de l'autre soudure. Cette lame de bismuth devient alors, comme tous les conducteurs mixtes, échauffée inégalement aux soudures.

Le bismuth, contrairement aux autres métaux, donne une élévation de température par un courant positif entrant par le métal qui lui est soudé. Pour le faire rentrer dans la loi commune, il faudrait reconnaître qu'il est le meilleur conducteur de l'électricité, ce qui n'a point été prouvé, et ce qui est même contraire à l'opinion générale. Pour reconnaître l'ordre réel de la conductibilité du bismuth et de l'antimoine, il y a des difficultés qui n'ont point encore été levées : une de ces difficultés bien connue, est l'impossibilité de tirer en fil ces métaux, et de les obtenir ainsi dans des dimensions rigoureuses et comparables à celles des autres fils métalliques. Une autre difficulté qui n'était pas connue avant mes expériences,

est cette différence de température qui est produite aux soudures. Ainsi dans le bismuth, le courant positif élevant la température de la soudure par laquelle il entre, produit un contre-courant inverse; un courant négatif circule dans le même sens que le courant positif initial, c'est-à-dire qu'il va de la soudure le long du barreau de bismuth, et atténue l'effet galvanométrique de ce dernier. Le contraire a lieu avec l'antimoine, il s'ajoute au courant initial. Pour juger de la conductibilité de ces métaux, il faudrait tenir compte de ces courans secondaires. Lorsqu'on emploie une source hydro-électrique, les courans thermo-électriques secondaires ne peuvent, il est vrai, s'effectuer, mais la tension qui en résulte est une constituante du résultat général dont nous ne pouvons faire la part actuellement. De nouvelles expériences sont donc nécessaires pour déterminer la conductibilité de ces métaux, et même de tous les métaux qui éprouvent une différence notable de température à leurs extrémités par leur intromission dans le circuit galvanométrique.

Avant de réunir des barreaux de bismuth et d'antimoine, j'ai dû étudier chacun des barreaux séparément. Voici un des résultats obtenus :

Une lame de bismuth soudée entre deux lames de cuivre a donné sous un courant positif de 20° allant du cuivre au bismuth.......................... + 20°

Sous le courant négatif.................. — 10°

Une lame d'antimoine dans les mêmes circonstances a donné sous le courant positif........ — 5°

Sous le courant négatif .... + 10°

Après avoir soudé ces deux mêmes lames, j'ai eu à la soudure, sous le même courant positif marchant du bismuth à l'antimoine...................... + 37°

Sous le courant négatif................. — 45° (1)

En ajoutant plusieurs alternatives d'antimoine et de bismuth, on a autant de maxima, de minima et de zero qu'on emploie de lames. Dans le cas d'un antimoine entre deux bismuth traversé par un courant de 25°, j'ai eu trois zéro, trois maxima de + 24° et trois minima de — 10°.

Ce résultat inattendu du refroidissement par un courant électrique a fait soupçonner à quelques savans, entre autres à MM. Becquerel et de La Rive, qu'un courant induit dans les thermoscopes métalliques par le courant initial pourrait produire l'indication galvanométrique observée ; que la permanence d'effet, après la rupture du courant voltaïque, distinguerait il est vrai cette induction de celle de M. Faraday qui n'est qu'instantanée; mais qu'il se pourrait enfin que ce fût une électricité induite d'une nouvelle espèce, et non une altération dans la température.

---

(1) Il y a bien certainement un rapport entre le produit isolé de chacune des lames et celui résultant de leur réunion; je n'ai pu encore écarter toutes les influences coexistantes qui viennent compliquer la résultante. Je pense cependant qu'on s'approche très près de la vérité en multipliant les forces correspondantes de leur déviation l'une par l'autre. Ainsi les forces de — 5° et — 10 multipliées, donnent pour mon galvanomètre 54, qui est le nombre correspondant de 37° que la réunion des deux barreaux a donné.

Pour éclaircir ces doutes, j'ai dû renoncer aux thermoscopes métalliques qui pouvaient être ainsi le siége de courans induits sans qu'on pût les distinguer des courans thermo-électriques. J'ai choisi un thermomètre à air pour constater la réalité du fait; j'en ai fait traverser la boule par un barreau de bismuth et d'antimoine en plaçant la soudure au milieu. Le tube capillaire plongeait dans de l'alcool coloré dont la colonne maintenue à une certaine hauteur servait d'index. Cette disposition a l'avantage de ne pas laisser évaporer l'index et de tenir mouillées les parois du tube. Avec cet appareil, on démontre parfaitement la condensation ou la raréfaction de l'air selon le sens du courant. J'ai réuni ce thermoscope à air au thermoscope métallique, et j'ai fait passer un même courant à travers leurs barreaux; leur marche parfaitement identique ne peut laisser aucun doute sur la nature de l'effet produit.

On a pu voir par la description de notre pince thermoscopique qu'elle n'entrait en action qu'après le partage de l'altération de la température des soudures en expérience; un tel partage est une perte réelle : ce n'est plus mesurer le changement de température qui a lieu dans la soudure, c'est mesurer ce qui en est communiqué. Pour n'avoir ni perte ni partage à essuyer, j'ai fait de la soudure elle-même une partie intégrante du circuit thermoscopique de la manière suivante :

J'ai soudé en croix par leur milieu les fils que je voulais expérimenter; je suppose avoir ainsi soudé un fil de fer à un fil de platine. J'avais alors quatre bouts libres; deux du fil de fer que je nommerai ff', deux du fil de platine P P'. En fermant un circuit électrique par

les bouts *f* P, le courant passe par la soudure de la croix et y produit une altération quelconque. Au moyen d'une bascule métallique appropriée, je romps ce premier circuit, et j'en reforme un autre entre les deux autres bouts *f'* P' et du galvanomètre. L'altération acquise dans le premier temps de l'expérience par la soudure en croix agit sur-le-champ sans aucune perte de communication sur ce nouveau circuit fermé, dont seule, de tout l'ancien circuit, elle fait partie.

La sensibilité de cet appareil est telle qu'il suffit du plus faible courant thermo-électrique traversant une croix de bismuth et d'antimoine pour produire un courant secondaire de 15 à 20°. Aucun autre appareil n'a pu démontrer comme celui-là la caloricité des courans thermo-électriques, puisqu'il suffit de chauffer avec le doigt une soudure zinc et cuivre, le plus faible des couples thermo-électriques, pour élever ou abaisser la température de la soudure en croix, bismuth et antimoine.

J'ai soumis de nouveau à l'influence des plus faibles courans thermo-électriques les jonctions de divers métaux. J'ai toujours obtenu une élévation de température avec les métaux ductiles et tirés en fil; l'inégalité était plus marquée que celle indiquée par la pince. Un courant a donné sur un couple zinc et fer, le courant positif passant du fer au zinc .... + 6°
du zinc au fer.................. + 4°

Le courant positif passant	du mercure au fer...	6°
	du fer au mercure...	4°,5
	du fer au cuivre.....	5°
	du cuivre au fer.....	3°
	du fer au platine....	5°
	du platine au fer....	3°

Lorsqu'il y a solution de continuité entre des fils homogènes ou hétérogènes, il y a toujours élévation de température. Ainsi, au contact de deux fils de cuivre, de deux lames de bismuth, il y a une élévation de température considérable qui disparaît presque entièrement si on les soude. On retrouve toujours une légère différence en faveur du courant négatif; elle est d'autant plus sensible que la soudure est plus éloignée de l'homogénéité du reste du conducteur. Si le contact a lieu entre des lames hétérogènes, l'inégalité de température est plus grande; elle est de beaucoup moins élevée lorsque le sens du courant donnerait un abaissement si les deux lames étaient soudées. Ainsi, sous un courant de 4° au lieu de 20°, traversant un conducteur bismuth et antimoine en contact, j'ai eu + 20° par un sens du courant et + 30° par l'autre sens.

Je donnerai bientôt la suite de ces observations et la description des galvanomètres à déviations proportionnelles aux forces.

Explication des figures.

Figure I. Je n'ai représenté que les parties fondamentales des instrumens, laissant à chacun le soin d'en varier les parties accessoires.

A, B. Deux couples thermo-électriques en bismuth et antimoine.

C. Fil de cuivre qui unit l'antimoine a' du couple supérieur au bismuth b' du couple inférieur.

D, E. Fils de cuivre communiquant au galvanomètre G de 84 tours, et complétant le circuit entre le bismuth supérieur B'' et l'antimoine inférieur a''.

F, H. Extrémités libres ou mâchoires formant pince, qu'un ressort applique l'une sur l'autre.

J, K. Barreau d'antimoine a''' et de bismuth B''' que doit traverser le courant voltaïque.

L, M, m'. Conducteurs de la pile P.

N. Lame de cuivre avec cercle gradué surmontée d'une aiguille aimantée O, servant à mesurer la quantité d'électricité qui parcourt le cercle entier m, n, m', k, b''' a''' j L, P. Comme le galvanomètre G indique celle produite par l'altération de la température des mâchoires f h qu'elles prennent au barreau j k, le circuit fermé de cette électricité est a' c b' a'' E G D B'' a'.

Figure II. A. Boule d'un thermomètre à air, traversée par un barreau mixte de bismuth et d'antimoine dont la soudure S est au milieu.

C. Tube capillaire plongeant dans un vase d plein d'alcool coloré.

E. Hauteur de la colonne dans le tube. On place derrière une échelle graduée.

F G. Conducteurs en cuivre pour recevoir le courant de la pile P de la première figure. Ces deux figures auxquelles le mémoire même ne renvoie pas, se trouveront sur la première planche qui paraîtra.

Mémoire sur le Phénomène électro-physiologique des alternatives voltaïques, c'est-à-dire, sur les Phénomènes que présentent les Muscles des animaux récemment tués, si l'on soumet long-temps ces muscles au courant électrique.

(On observe dans ce phénomène : 1° que les muscles, par l'action instantanée du courant, perdent au bout d'un certain temps la propriété de se mouvoir et la reprennent par l'action du courant contraire ; 2° que, long-temps tourmentés par ce courant contraire, ils reprennent leur propriété et deviennent en même temps insensibles à l'action du courant primitif ; 3° qu'ils présentent ces alternatives plusieurs fois de suite jusqu'à extinction de vitalité.)

PAR LE PROFESSEUR E. MARIANINI.

(Lu à l'Athénée de Venise le 26 mai 1834.)

Peu de temps après son invention des électromoteurs, Alexandre Volta soumit au courant continu d'un appareil de force moyenne les jambes d'une grenouille récemment tuée. L'ayant mise *à cheval* sur deux verres placés dans le cercle, il observa que les jambes de l'animal ne se contractaient plus comme auparavant lorsqu'il ouvrait et fermait le cercle, après que ce cercle était resté constamment fermé pendant une demi-heure environ. Mais en excitant un courant contraire, il ne pouvait ni ouvrir, ni fermer le cercle, sans que les contractions ne se renouvelassent à chaque fois. S'il laissait les jambes de l'animal dans cette nouvelle position, en

conservant sans interruption le nouveau courant pendant une demi-heure, les muscles perdaient dans ce second état toute contractilité; mais ils la regagnaient en reprenant leur première position. En opérant ainsi ces changemens de position de demi-heure en demi-heure, et même plus souvent, on pouvait, pendant un jour entier, et plus long-temps encore, annuler ou rappeler à volonté l'excitabilité relative des muscles de l'animal.

Cette expérience, justement regardée par Volta comme *fort curieuse et remarquable*, se trouve citée dans un grand nombre d'ouvrages; mais il paraît que personne n'a jamais pris à tâche de l'étudier. Il y a plus, la note où Volta en parle est encore, que je sache, ce qu'il y a de plus complet sur cette expérience. En effet, on n'apprend dans tous les autres auteurs que ce que nous venons de rapporter, tandis que Volta nous dit aussi : qu'en donnant au courant une direction inverse, les contractions musculaires sont parfois plus fortes que les précédentes; qu'on obtient à peu près les mêmes phénomènes en faisant ces expériences sur deux doigts d'une main humaine, et que ces phénomènes ne se présentent pas aussi prononcés sur un bras tout entier ou sur une autre partie considérable du corps, quelle qu'elle soit (1).

Toutefois les questions qui se présentent sur ce phénomène sont loin d'être épuisées, soit par rapport aux qualités de l'appareil, soit relativement aux qualités et

---

(1) Voir la note au § 49 du Mémoire sur l'identité du fluide électrique et du fluide galvanique, par le professeur Alexandre Volta, *Annales de Chimie et d'Histoire naturelle*, par L. Brugnatelli, t. XXI, page 201.

aux parties de l'animal soumis à l'expérience, ainsi qu'au sujet de la manière de soumettre l'animal même au courant. Je ne suis pas en état de satisfaire à toutes ces questions ; mais ayant fait un grand nombre d'expériences sur le phénomène dont il s'agit, il m'est arrivé de recueillir plusieurs faits que je me décide à publier dans l'espoir qu'ils suffiront pour démontrer que ce phénomène est susceptible d'être étudié à l'aide d'expériences, et même expliqué, si je ne me trompe, par les principes électro-physiologiques déjà connus.

I. Je fus amené, il y a quelques années, à étudier ce phénomène, parce que j'en suspectais la réalité. J'avais remarqué que la force d'un électromoteur diminuait considérablement si l'on tenait ses pôles en communication entre eux, même par des conducteurs imparfaits, et que cette force se reproduisait si la communication des pôles restait pendant quelque temps interrompue. On pouvait donc supposer que si la grenouille, qui avait tenu le cercle fermé pendant une demi-heure, ne présentait plus aucun mouvement musculaire, chaque fois qu'on ouvrait et que l'on fermait ce même cercle, c'était à cause de la grande diminution de force survenue dans l'électromoteur ; et que si les contractions se renouvelaient, lorsque le courant était excité en sens contraire, c'était précisément parce que, durant le temps nécessaire pour opérer ce changement, l'appareil recouvrait sa force en tout ou en grande partie. Au reste, on pouvait facilement s'assurer s'il en était ainsi ou autrement.

Ayant apprêté deux appareils à couronne de tasses de cinquante couples avec de l'eau médiocrement salée, je soumis au courant excité par l'un de ces appareils les

articulations inférieures d'une grenouille, d'après la manière décrite par Volta. Au bout de quarante minutes, on pouvait fermer le cercle aussitôt après l'avoir ouvert, sans que la grenouille manifestât aucune contraction musculaire. Mais des contractions assez fortes se reproduisaient aussitôt que ces mêmes articulations avaient subi l'action du courant de l'autre appareil et dans le même sens. Si le cercle était resté fermé pendant vingt-cinq minutes environ, on ne remarquait plus aucune contraction lorsqu'on complétait le cercle après l'avoir interrompu; mais les contractions se renouvelaient lorsqu'on soumettait nouvellement la grenouille au courant du premier électromoteur qui, étant resté en repos, avait recouvré son énergie primitive. Je continuai ainsi à me servir alternativement des deux appareils pendant trois heures; les contractions ne manquaient jamais de se reproduire, mais toujours en faiblissant. Au bout de ce temps, je dirigeai sur la grenouille le courant qui était resté en repos; elle ne se contractait plus. Je la soumis à l'action du même courant, mais en sens contraire, il en résulta des contractions fort considérables. Après que le cercle était resté fermé un quart d'heure, on pouvait l'interrompre et le compléter sans que la grenouille fît aucun mouvement; mais elle se contractait lorsqu'on la soumettait au courant de l'autre appareil sollicité dans le même sens. Finalement ces contractions cessaient aussi, et ne se reproduisaient plus que lorsque l'action des appareils reprenait sa direction primitive.

Je soumis une autre grenouille à l'action de l'un des deux électromoteurs; au bout d'une demi-heure il n'y

avait plus de contractions ; je laissai le cercle interrompu pendant cinq minutes, je le fermai ensuite, les contractions reparurent. Si, après que le cercle était resté fermé pendant une demi-heure, je l'interrompais et le complétais à l'instant même, l'animal ne faisait aucun mouvement, tandis que cinq minutes de repos suffisaient pour que les contractions se renouvelassent. Toutefois ces contractions allaient tellement en faiblissant, qu'au bout de quatre heures l'animal demeurait complètement immobile, même sous l'action d'un courant qui comptait vingt minutes de repos. L'action d'un courant contraire excita immédiatement les contractions.

J'assujettis de la même manière une troisième grenouille au courant électrique, jusqu'à ce que, en interrompant et complétant le cercle, je ne remarquai plus aucune contraction, pas même après que l'appareil était resté en repos pendant dix secondes. Je laissai encore le cercle fermé pendant quelques minutes, je changeai ensuite la direction du courant, mais de manière que le repos de l'appareil ne fût que de quelques instans; la grenouille se contracta. Je répétai cette expérience, mais sans que le changement de direction du courant interrompît l'action de l'appareil ; à cet effet, j'introduisis un arc conducteur dans les verres où était la grenouille, avant de la retirer; et de même je ne retirai l'arc qu'après avoir replacé la grenouille dans les verres, en sens contraire ; j'ouvris ensuite et fermai le cercle ; les contractions ne manquèrent pas d'avoir lieu.

Ces expériences ne me permirent plus de douter que la cessation et le renouvellement des contractions de l'animal, dans l'expérience de Volta, étaient dus à la

diminution et à l'augmentation que subissait la force du courant, suivant que le cercle demeurait fermé ou ouvert. Je remarquai aussi que l'appareil perdant de sa force pendant que le cercle reste fermé, le phénomène se reproduit plus promptement qu'il ne se reproduirait si l'on avait soin de conserver la force de l'appareil invariable, en tenant les pôles en communication entre eux.

Je reconnus ainsi qu'il n'était pas inutile d'étudier ce phénomène par des expériences qui peuvent en grande partie être distribuées en deux classes, suivant qu'il s'agit d'expériences faites en changeant les circonstances quant à l'électromoteur, ou en changeant les circonstances quant à l'animal soumis aux courans. Mais dans l'exposé que je vais donner, je ne me ferai pas toujours une loi de suivre cette distribution; je saisirai volontiers l'à-propos de parler tantôt de quelques observations relatives à certaines expériences, tantôt d'autres expériences amenées par ces mêmes observations.

II. Volta étudiait le phénomène dont il s'agit en soumettant la grenouille à l'action d'un appareil de force moyenne. Mais on peut tout aussi bien le reproduire par des courans très forts ou très faibles. Je variai le nombre des couples de l'électromoteur depuis deux ou trois jusqu'à deux cents; le phénomène des alternatives voltaïques ne manqua jamais de se reproduire. Toutefois, voulant m'assurer si le nombre des couples n'exerçait aucune influence, je pris deux grenouilles, et je soumis l'une à un appareil de huit couples, l'autre à un appareil de quatre-vingts. Toutes les deux perdaient, au bout de quarante ou cinquante minutes, la propriété

de se mouvoir, soit qu'elles fussent placées dans un sens, soit qu'elles le fussent dans le sens contraire, et reprenaient la propriété de se mouvoir dans la position précédente. Mais après avoir répété quatre heures ces alternatives sur la grenouille soumise à l'électromoteur de quatre-vingts couples, l'animal ne présentait plus aucun mouvement ; tandis que les contractions de la grenouille, soumise au courant sollicité par l'action de huit couples, continuaient encore après neuf heures d'expérience.

On obtint des résultats analogues par des expériences comparatives semblables à la précédente.

Le phénomène ne cessa jamais de se reproduire quelle que fût la conductibilité du liquide qui sépare les couples, depuis l'eau distillée jusqu'à l'acide nitrique alongé.

J'apprêtai deux électromoteurs de vingt-cinq couples bien décapés, mais l'un avec de l'eau très salée, l'autre avec de l'eau de puits. Je soumis à l'un de ces appareils une grenouille ; je soumis à l'autre une autre grenouille égale en volume et en sensibilité à la première. Toutes les deux présentèrent le phénomène des alternatives sans différence de temps. Mais après trois heures et quelques minutes, l'animal soumis au courant plus fort devint immobile, tandis que le phénomène se reproduisit pendant dix heures au moins sur l'animal exposé au courant plus faible. Il faut remarquer que les deux grenouilles étaient exténuées par la faim.

L'expérience fut répétée sur des grenouilles assez nourries ; le phénomène dura plus long-temps, et toujours davantage en faisant usage de l'appareil apprêté avec de l'eau douce.

On arrive aux mêmes résultats chaque fois que l'on fait des expériences comparatives avec des électromoteurs à nombre de couples inégal. La seule remarque à faire, c'est que lorsque l'appareil est de nature à perdre beaucoup de sa force pendant que le cercle reste fermé, les alternatives se succèdent plus promptement que dans le cas contraire. Avec un appareil à couples fort oxidés et préparé avec de l'eau très conductrice, la grenouille perd quelquefois en peu de minutes la propriété de se mouvoir lorsqu'on recommence à interrompre et compléter le cercle; c'est que l'appareil perd de sa force en très peu de temps. En effet, si chaque fois que le cercle est interrompu, on prend la précaution de lui donner quelque repos avant de le compléter, la grenouille continue à se mouvoir une demi-heure et même plus.

En variant la force des électromoteurs, on observe donc principalement que la durée des alternatives est en raison inverse de la rapidité du courant électrique.

III. On sait que la sensibilité de la grenouille diminue sous l'action des électromoteurs; je m'en suis assuré par mes propres expériences. Après avoir apprêté deux grenouilles, qui étaient très sensibles même à un seul couple de cuivre et de zinc, je soumis l'une à l'action d'un électromoteur de quarante couples, et je laissai l'autre en repos. Au bout d'une heure, celle-ci était encore sensible à un seul couple, presqu'autant qu'auparavant, tandis que l'autre grenouille demeurait immobile sous l'action de deux couples. Deux autress grenouilles aussi sensibles que les deux premières au courant d'un seul couple, furent soumises l'une à l'action d'un électromotenr de quatre couples, l'autre à un appareil de

cinquante. Une heure après, la première répondait encore par quelques mouvemens au courant d'un seul couple ; la seconde avait perdu toute contractilité (1).

Ainsi, puisque le courant électrique affaiblit la sensibilité de la grenouille, et que cet affaiblissement est d'autant plus considérable que le courant est plus fort, on ne doit pas s'étonner si la durée des alternatives voltaïques est en raison inverse de la force de l'appareil.

On ne doit pas non plus s'étonner que le temps que met la grenouille à perdre la propriété de se mouvoir en une certaine direction, soit invariable, quelle que soit la force de l'électromoteur; car la perte de cette propriété est toujours relative à la force même.

---

(1) J'ai essayé de tourmenter la grenouille en dirigeant le courant du tronc aux articulations postérieures, ou de celles-ci au tronc. Le temps nécessaire pour priver la grenouille de son excitabilité était toujours le même.

On doit pourtant remarquer que si l'on change souvent la direction du courant, la sensibilité de la grenouille s'efface plus vite.

Je soumis deux grenouilles, apprêtées presque simultanément, au courant d'un électromoteur de soixante couples; sur l'une je ne changeai la direction du courant que toutes les quarante ou cinquante minutes, sur l'autre toutes les quatre ou cinq. La première continua ses mouvemens pendant huit heures et plus, la seconde avait perdu toute sensibilité au bout de deux heures.

De même, une grenouille sur laquelle je ne changeai la direction du courant que de temps en temps, et pendant quelques instans seulement pour voir si elle se contractait, conserva la propriété de se mouvoir plusieurs de heures plus qu'une autre grenouille qui fut tourmentée par un courant également fort, mais dont la direction changeait toutes les huit ou dix minutes.

Mais en soumettant d'abord une grenouille à un électromoteur, et en essayant ensuite sa sensibilité avec un autre appareil, on trouve, si le second appareil est plus fort que le premier, que la grenouille devenue déjà insensible à l'action de celui-ci, ne l'est pas à l'action du second électromoteur; si, au contraire le premier appareil qui agit sur la grenouille est le plus fort, l'animal n'a pas encore perdu la propriété de répondre à son action, qu'on le trouve insensible lorsqu'on le soumet à l'action de l'appareil plus faible.

L'évidence de ces observations me dispense, je crois, de donner la description des expériences qui les concernent. Il vaudra mieux parler des phénomènes qu'on remarque en variant les circonstances quant à l'animal soumis aux courans électriques.

IV. La grenouille peut de plusieurs manières être mise en communication avec les pôles de l'électromoteur. Au lieu de placer la grenouille avec les deux articulations inférieures dans les verres qui sont à l'extrémité de l'appareil, comme faisait Volta, on peut attacher ces mêmes articulations avec des rubans mouillés, avec des fils ou des bandelettes métalliques, communiquant avec les pôles; et cette communication peut, pour une articulation, être opérée d'une manière différente que pour l'autre, sans que le phénomène varie, pourvu que le système de communication adopté n'altère pas la force du courant.

Quelle que soit la saison où l'on fait l'expérience, et indépendamment de l'âge, du sexe, de la vigueur de la grenouille, et de sa disposition physique avant qu'elle soit préparée pour l'expérience, les alternatives voltaï-

ques ont toujours lieu également. C'est un phénomène que j'ai vérifié dans tous les mois de l'année, tant sur des grenouilles de grosseur ordinaire que sur des grenouilles très petites, c'est-à-dire peu de temps après la métamorphose, sur des grenouilles fort volumineuses, sur d'autres tellement vivaces qu'il suffisait de les mettre, par une jambe, en contact avec un nerf ischiatique pour qu'elles éprouvassent de violentes contractions, sur d'autres qui étaient au contraire dans un état presque léthargique, sur des grenouilles très grasses et vigoureuses, et sur d'autres finalement qui, par l'épuisement où la faim les avait réduites, donnaient à peine quelque signe de vie. Bien entendu que le phénomène dont il s'agit, durait moins long-temps dans les grenouilles faibles que dans les fortes; quelle que soit la cause de la faiblesse de l'animal, il perd plus tôt la propriété de se mouvoir.

Le phénomène se reproduit également, si, au lieu des articulations postérieures, on soumet au courant les antérieures, ou bien une articulation antérieure et une autre postérieure; il en est de même si l'expérience est faite sur une seule articulation, quelle qu'elle soit, ou bien sur un seul muscle et même sur une fraction seule de muscle écorché ou non. J'ai obtenu les alternatives voltaïques même sur des grenouilles trouvées mortes, sur des anguilles, des lapins, des pigeons récemment tués.

V. Ce genre d'expériences fut aussi essayé sur la grenouille vivante. Ayant passé autour des articulations postérieures de l'animal deux bandelettes de plomb qui communiquaient avec les pôles d'un électromoteur de soixante couples, dont l'effet se montrait d'une manière

très prononcé sur l'animal, je laissai la grenouille pendant une demi-heure dans le cercle ; ensuite j'interrompis et complétai le cercle, les contractions musculaires n'avaient presque rien perdu de leur force. Je continuai de tourmenter l'animal, toujours dans le même sens, pendant une demi-heure encore ; lorsque je renouvelai l'interruption et le complètement du cercle, les contractions étaient moins fortes qu'auparavant, mais encore assez remarquables; leur force augmentait sous l'action du courant contraire. Elles étaient bien loin de cesser, même après trois heures que la grenouille était restée dans le cercle presque sans interruption. Ayant changé la direction du courant, je vis les contractions devenir plus prononcées ; je laissai le cercle fermé pendant une heure ; au bout de ce temps, les contractions excitées par ce même courant contraire étaient un peu moins fortes ; elles l'étaient un peu plus, si j'avais recours à l'action du courant primitif. En un mot, l'alternative voltaïque sur la grenouille vivante ne consistait qu'en un affaiblissement de contractions et en une augmentation de ces mouvemens musculaires dans le sens contraire, lesquels changemens étaient parfois très peu remarquables.

Il existe donc chez l'animal vivant une force réparatrice des atteintes portées par le courant électrique aux organes du mouvement. En effet, si une grenouille, tourmentée avec un courant électrique jusqu'à ce que ses contractions musculaires faiblissent, obtient quelque relâche, elle recouvre sa force primitive et ses contractions reprennent leur vigueur sans que l'animal soit soumis à l'action d'un courant contraire. En faisant ces expériences, je n'ai pas manqué de tenir compte de la

perte que subit la force de l'appareil pendant que le cercle reste fermé, et de la réparation de force qui a lieu lorsque le cercle reste ouvert pendant quelque temps.

Volta répéta l'expérience du phénomène sur les doigts d'une main humaine, et il fit à peu près les mêmes observations que sur la grenouille préparée. Quant à moi, il ne m'est pas arrivé d'en voir autant. Je soumis deux doigts de ma main gauche (l'index et le troisième) à l'action d'un appareil de trente couples préparé avec de l'eau passablement salée; même après quarante minutes de cercle, je ne me suis pas aperçu que mes doigts aient éprouvé des contractions plus faibles qu'auparavant, lorsqu'au commencement de l'expérience je les soumettais à l'action instantanée du même électromoteur, après qu'il avait recouvré sa force primitive, ou d'un autre appareil d'égale force. Peut-être aurait-il fallu, pour observer le phénomène au moins en partie, faire usage d'appareils plus puissans, mais leur action prolongée me donnait des sensations trop vives pour qu'il me fût permis d'essayer l'expérience. Il faut donc croire que les résultats obtenus par Volta proviennent de ce qu'il a pu faire usage d'appareils plus forts; peut-être aussi n'a-t-il pas calculé la perte que subit la force de l'électromoteur lorsqu'on tient le cercle ouvert pour long-temps : ce qui a contribué à rendre ses expériences plus remarquables. A l'appui du doute que j'avance ici, vient une observation de Volta lui-même : il reconnut qu'en faisant agir le courant, non sur deux doigts d'une main, mais sur un bras tout entier, ou sur d'autres parties considérables du corps, les phénomènes n'étaient plus aussi prononcés. La raison de la différence paraît consister en

cela que, lorsque l'arc qui formait le cercle n'était pas aussi bon conducteur, l'appareil devait subir une perte de force moins considérable, et, par conséquent, exciter dans les articulations des contractions presque égales, même après que le cercle était resté fermé pendant une demi-heure environ.

Quoi qu'il en soit, il est permis de conclure de ce que nous venons dire qu'il existe chez l'animal vivant un principe réparateur qui neutralise les effets que produit, dans la force motrice, l'action continuée du courant électrique.

VI. Mais ce principe réparateur, qui réagit sur le courant électrique, vient-il entièrement à cesser avec la vie de l'animal, ou lui survit-il au moins en partie? J'avais déjà remarqué qu'en continuant l'expérience des alternatives voltaïques sur une grenouille préparée, les périodes du phénomène devenaient de plus en plus courtes. Toutefois, sachant que l'action du courant électrique diminue la sensibilité de la grenouille, ainsi que nous l'avons fait observer au § 3, je pouvais encore supposer qu'il ne fallait à la grenouille préparée un plus long tourment pour perdre la propriété de se mouvoir sous l'action d'un certain courant, que parce que l'animal conservait une plus grande sensibilité.

Dans le but de connaître ce qu'il en était, je fis plusieurs expériences sur des grenouilles préparées depuis quelques heures, il n'y eut qu'une très petite différence dans la durée des périodes. Je pouvais donc croire encore que cette différence n'était due qu'à une diminution de sensibilité opérée dans l'animal par le temps écoulé depuis sa mort. Je préparai alors une grenouille que je laissai

dix heures en repos avant de la soumettre à aucune expérience. Ayant ensuite remarqué que l'action de trois couples, de deux et même d'un couple seulement, suffisait pour exciter dans l'animal des contractions bien prononcées, j'essayai le phénomène avec un électromoteur de soixante couples. Au bout de huit minutes, les mouvemens de l'animal étaient à peine remarquables; il est vrai que l'action d'un courant contraire les releva considérablement, mais ce ne fut que pour quelques minutes. J'eus recours ensuite au courant primitif; les contractions reparurent dans toute leur force. Ayant ainsi poursuivi mes expériences pendant quelques heures, je vis que l'action d'un courant continué sans interruption pendant cinq minutes ou un peu plus, suffisait pour ôter à l'animal entièrement, ou presque entièrement, la propriété de se mouvoir, propriété qu'il recouvrait sous l'action d'un courant contraire.

De cette expérience, j'ai cru pouvoir inférer que les grenouilles soumises à l'action des courans électriques plusieurs heures après qu'elles ont été préparées, présentent le phénomène des alternatives voltaïques à périodes bien plus courtes que lorsque l'expérience est faite aussitôt après la mort de l'animal. On aurait tort d'attribuer la cause de cette différence à la perte d'excitabilité survenue dans l'animal, car la grenouille dont je me suis servi dans cette dernière expérience se contractait d'abord tout aussi bien que d'autres grenouilles qui venaient au contraire d'être tuées à l'instant même, et dans lesquelles le phénomène des alternatives se manifestait précisément à de plus longues périodes. Il me semble donc que la différence dont il s'agit provient de

ce que le principe réparateur qui neutralise l'action destructive du courant électrique s'efface dans l'animal tué en raison directe du temps qui s'écoule depuis sa mort, de manière que c'est dans l'animal vivant que ce même principe jouit de sa plus grande énergie.

VII. Mais s'il est vrai qu'il existe dans l'animal ce principe réparateur de sa force motrice, il devrait manifester ses effets même après que le courant a cessé d'agir. Ainsi lorsqu'on a tourmenté une grenouille sous l'action d'un certain courant jusqu'à lui ôter en tout ou en partie la faculté de se mouvoir, il devrait suffire pour rendre à l'animal cette même faculté, de le laisser quelque temps en repos, comme on a fait avec la grenouille vivante, sans avoir recours à l'action du courant contraire. C'est ce que l'expérience a confirmé.

Je dirigeai, toujours dans le même sens, sur une grenouille préparée comme à l'ordinaire, le courant d'un électromoteur de vingt-sept couples; au bout d'une demi-heure environ, l'animal n'était plus sensible ni à l'action de cet appareil, ni à celle d'un électromoteur de douze couples. Après cinq minutes de repos, je dirigeai sur la grenouille le courant de ce dernier appareil dans la même direction qu'auparavant. La sensibilité de l'animal se manifesta de nouveau dans sa plénitude : j'obtins le même effet en essayant l'action de l'autre appareil. S'il n'était ici question que de l'électromoteur de vingt-sept couples dont j'avais d'abord fait usage pour tourmenter la grenouille, on pourrait dire que l'appareil avait repris des forces, et que c'était là la cause du renouvellement des contractions musculaires. Mais le repos ne pouvait avoir rendu plus considérables les forces de l'é-

lectromoteur de onze couples cinq minutes après que le cercle était resté fermé pendant un seul instant (1). On doit donc affirmer que le repos avait en partie rétabli dans la grenouille cette sensibilité qu'elle avait perdue par l'action du circuit électrique.

Je soumis de la manière ordinaire une grenouille très vive et de grosseur moyenne à l'action d'un électromoteur de onze couples ; pendant trois heures environ que je fis agir le courant, toujours dans le même sens, je ne lui donnai d'autre relâche que dans six intervalles de quatre ou cinq minutes chacun. Au bout de ce temps l'animal (même après que le cercle était resté ouvert pendant six minutes) ne répondait plus à l'action de l'appareil que par de très faibles mouvemens. Sous l'action de ce courant le galvanomètre marquait une déviation de soixante-cinq degrés. Mais après huit heures de repos, on obtenait avec le même appareil, et après avoir tenu le cercle fermé pendant quelques minutes, des contractions musculaires fort prononcées, quoique le galvanomètre ne marquât plus qu'une déviation de six ou sept degrés.

VIII. Il est presque superflu de faire observer que si

---

(1) Si après que le cercle est resté fermé, on donne à l'électromoteur quelque temps de repos, la force de l'appareil devient parfois plus considérable qu'elle n'était d'abord. C'est un fait que j'ai déjà indiqué dans un mémoire sur la perte de tension que subissent les électromoteurs lorsque le cercle demeure fermé, etc., inséré dans le Journal de Pavie, année 1827. Mais j'en parlerai plus amplement dans un autre mémoire que je ne tarderai pas à publier.

la grenouille ne reste pas soumise au cercle tout le temps nécessaire pour lui faire perdre la propriété de se mouvoir par l'action d'un certain courant, les contractions que l'on obtient de l'animal en le soumettant à l'action d'un courant contraire, sont bien plus remarquables que les contractions excitées par l'action du courant primitif un peu avant que la direction en soit changée. Mais il n'est pas inutile de rendre compte d'une expérience où l'animal a été tourmenté au-delà du temps nécessaire pour que ses forces motrices soient épuisées au moment où le cercle est interrompu et fermé.

Une grenouille assez grosse et vivace, préparée comme de coutume, fut soumise à l'action d'un électromoteur de soixante couples, de manière que le courant allât de la cuisse droite à la gauche. De temps à autre j'interrompais et complétais le cercle, et je remarquais que les contractions musculaires allaient toujours en diminuant de force : au bout d'une heure et vingt minutes elles avaient complétement cessé. Sans changer de direction, je laissai le cercle fermé pendant quatre heures; ensuite je fis agir le courant en sens contraire, les contractions reparurent d'une manière très prononcée. Je fermai le cercle pendant quelques minutes, je le rouvris ; point de contractions. Voulant alors m'assurer si la grenouille était redevenue sensible à l'action du courant contraire, je fis de nouveau agir le courant de droite à gauche : l'animal demeura encore immobile. Selon toute apparence, il avait donc entièrement perdu sa sensibilité : mais loin de là, ayant dirigé le courant de gauche à droite et ayant tenu le cercle fermé pendant six heures, je remarquai que l'animal se contractait sous l'action du

courant contraire. Je ne laissai le courant agir que très peu de temps, une minute ou un peu plus; l'animal devint de nouveau immobile, et les contractions ne se reproduisaient pas même sous l'action du courant contraire, c'est-à-dire dirigé de gauche à droite. Je refermai le cercle de manière à pouvoir tourmenter l'animal par un courant de droite à gauche. L'action du courant continuée pendant six heures de temps rendit à l'animal la propriété de se mouvoir par l'action du courant dirigé de gauche à droite. Les mouvemens ainsi excités étaient très faibles, mais tels qu'on pouvait les apercevoir sans le secours d'aucun instrument et même sans y faire beaucoup d'attention; ils ne durèrent cependant que peu d'instans, et l'expérience cessa avec eux.

Ces observations m'apprirent qu'après avoir fait agir sur une grenouille un courant dans une certaine direction, plus long-temps qu'il ne faut pour ôter à l'animal la propriété de se mouvoir sous l'action de ce courant et dans cette direction, si l'on veut faire revivre dans l'animal cette même propriété, il ne suffit pas de le tourmenter par un courant contraire jusqu'à le rendre insensible à l'action de ce courant, mais il faut que cette action continue long-temps après.

IX. Ce n'est pas seulement par l'action des courans long-temps continués qu'on obtient ce phénomène voltaïque, on peut aussi le produire en faisant usage de courans instantanés fréquemment répétés. En effet, si par ce moyen on donne à l'animal quelques centaines de secousses toutes dans la même direction en se servant d'un électromoteur de soixante couples, les dernières secousses sont moins fortes que les premières, et en

changeant la direction du courant, on remarque que les secousses excitées d'abord par l'action de ce nouveau courant sont plus fortes que les secousses dernièrement excitées par l'action du courant contraire.

Il est vrai que dans l'expérience faite de cette manière l'action électrique est intermittente, et que sa durée totale n'est pas bien longue, en portant même le nombre des secousses à trois ou quatre cents, eu égard à la somme des instans où le cercle reste fermé; toutefois, comme l'action des courans instantanés est bien plus énergique que l'action du courant continu, il semble que le phénomène dût se présenter avec des caractères plus prononcés. Mais si l'on remarque qu'à chaque fois que le cercle est interrompu la grenouille subit une contraction par l'action d'un courant contraire qui se développe dans ses organes, on reconnaîtra facilement que dans les intervalles où le cercle demeure ouvert, l'animal reprend en grande partie la propriété de se mouvoir sous l'action de ce même courant, car l'interruption du cercle produit un effet analogue à celui d'un courant contraire. C'est pourquoi la répétition des courans instantanés ne peut produire le phénomène voltaïque aussi facilement que leur énergie semblerait le promettre d'abord.

X. Un phénomène qui se joint constamment au phénomène dont il s'agit, c'est que les secousses vont en augmentant de force aux interruptions du circuit, tandis qu'à chaque rétablissement elles vont en faiblissant. J'ai parlé de ce fait dans le Mémoire sur la secousse éprouvée par les animaux lorsqu'on interrompt

le cercle électrique, au § IV (1) : cela me servit alors à démontrer la grande analogie qui existe entre les contractions produites par l'interruption du cercle et celles qu'on obtient par l'action d'un courant contraire. Je peux ajouter maintenant que ce phénomène est tellement constant, que sa présence est un indice certain du phénomène des alternatives voltaïques, lorsqu'à l'interruption du cercle on remarque des contractions plus fortes qu'à son complément.

Il arrive quelquefois que la grenouille demeure immobile, soit que l'on complète, soit que l'on interrompe le cercle pour un certain courant; mais long-temps tourmentée dans une même direction, elle devient sensible à l'action du courant contraire, comme nous l'avons remarqué au § VIII. Or, pour s'assurer si le courant a suffisamment agi pour communiquer à l'animal une telle sensibilité, on a coutume d'essayer pendant un instant l'action du courant contraire : ce qui détruit naturelle-une partie de l'effet obtenu par le courant primitif, et retarde par conséquent le résultat du phénomène. Il suffira d'interrompre le cercle, et, si l'on remarque dans l'animal la moindre des contractions, on est toujours sûr qu'il se contractera avec plus de force sous l'action du courant contraire.

Il est vrai que même par la seule interruption du cercle, l'effet qu'en ressent la grenouille en sens contraire, détruit en partie l'effet du courant primitif; mais la perte est bien plus grande lorsqu'il faut interrompre le cercle et exciter le courant contraire.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, mars 1828.

Il arrive encore assez souvent en interrompant le cercle, surtout lorsque la grenouille a été long-temps tourmentée et que l'électromoteur a par conséquent perdu de sa force, que l'animal ne se contracte nullement, bien qu'il se contracte sous l'action du courant contraire. C'est précisément que le courant primitif était trop épuisé. Cela est si vrai, que si en pareil cas on donne à l'électromoteur quelques minutes de repos en tenant ensuite le cercle fermé pendant quelques instans, les contractions ne manquent pas de se faire remarquer lorsqu'on interrompt le cercle.

XI. Dans toutes les expériences, dont on vient de rendre compte, sur les alternatives voltaïques, on a toujours fait usage d'électromoteurs dans lesquels le cercle restait plus ou moins long-temps fermé. On pourrait donc élever le doute que cette circonstance ne contribue à produire le phénomène, même indépendamment de l'affaiblissement du courant dont il a été fait mention au § I.

Mais on peut s'assurer que les alternatives voltaïques ne sont nullement produites par une prétendue modification que subirait le courant électrique lorsque le cercle reste fermé pendant quelque temps, en remarquant que ce même courant dont l'action dirigée dans un sens n'est plus suffisante pour faire contracter la grenouille, produit aisément un tel effet si on donne au courant une direction contraire. De même on peut se convaincre par l'expérience suivante que la fermeture prolongée du circuit n'a exercé d'autre influence sur le phénomène que celle qui résulte de l'affaiblissement du courant.

J'apprêtai deux électromoteurs dont l'un élémentaire,

c'est-à-dire formé d'un seul couple de cuivre et de zinc, l'autre de cent couples, et je soumis à l'action de ce dernier, en dirigeant le courant de droite à gauche, une grenouille préparée qui se contractait d'une manière très prononcée sous l'action du premier appareil, soit au complétement, soit à l'interruption du cercle. Au bout de sept minutes, l'animal était encore fort sensible à l'action de l'électromoteur de cent couples, avec cette différence que les contractions étaient plus énergiques au complétement qu'à l'interruption du cercle, et que tout le contraire arrivait en faisant agir dans la même direction le courant de l'appareil élémentaire.

Après avoir fait agir pendant douze autres minutes l'électromoteur de cent couples, j'essayai l'action de l'appareil d'un seul couple : les contractions étaient très faibles, mais elles devinrent fort remarquables lorsque j'interrompis le cercle, et plus encore lorsque je dirigeai le courant de gauche à droite.

Je me servis pendant sept autres minutes de l'appareil de cent couples en dirigeant le courant dans ce dernier sens : l'animal se contractait encore soit au complétement, soit à l'interruption du cercle. Je fis usage de l'électromoteur élémentaire ; entièrement insensible au complétement du cercle, l'animal se contractait lorsque le cercle était interrompu ou que le courant était dirigé en sens contraire : les contractions avaient cette fois-ci un caractère bien plus prononcé qu'auparavant.

Pendant que le cercle reste fermé, le courant ne subit donc aucune modification qui puisse influer sur le phénomène des alternatives voltaïques ; ce phénomène

n'est que le produit d'une modification que subissent les organes de l'animal (1).

Si l'on pouvait connaître cette modification, on connaîtrait la cause prochaine du phénomène, et l'explication en serait ainsi trouvée. C'est de quoi nous allons maintenant nous occuper.

XII. La note de Volta que j'ai citée au commencement de cet écrit ne donne aucune explication du phénomène. Toutefois, lorsque ce grand physicien répétait l'expérience devant ses élèves, il avait coutume de dire que le courant électrique en produisant dans la grenouille cette espèce de paralysie passagère, exerçait seulement une action mécanique. Volta voulait, ce me semble, indiquer par cette expression que l'altération produite dans les organes de l'animal par l'action du courant n'était point une modification morbifique.

M. Nobili est, je crois, du même avis : dans son Mémoire intitulé *Analyse expérimentale et théorique des effets électro-physiologiques de la grenouille* (2), il parle par incident du phénomène voltaïque, et il aperçoit quelque anologie entre l'action d'un courant qui affecte les nerfs en les parcourant tantôt dans une direction, tantôt dans une autre, et l'action d'une main qui

---

(1) L'expérience dont on vient de rendre compte dans ce paragraphe nous amène à une autre observation : c'est qu'une grenouille tourmentée par un courant fort perd la faculté de se mouvoir sous l'action d'un courant faible long-temps avant que cette même faculté n'ait été détruite par l'action du premier courant, ainsi que nous l'avons dit au § III.

(2) *Bibliothèque universelle*, mai et juin 1830; *Annales de Chimie et de Physique*, mai 1830.

frotte le dos d'un animal tantôt dans la direction du poil, tantôt à contre-poil.

En effet, je ne crois pas qu'on puisse douter que le courant électrique en opérant le phénomène des alternatives agit mécaniquement. Il y aurait extravagance à supposer que le courant en agissant dans une direction rend les organes malades, et qu'il les guérit en agissant dans le sens contraire, car il les rend malades aussi lorsqu'il agit dans cette dernière direction. Mais quelle est la modification opérée sur les organes par le courant afin qu'il en résulte le phénomène des alternatives voltaïques?

Lorsqu'on réfléchit sur ce sujet, la première idée qui se présente à l'esprit c'est que le phénomène dont il s'agit dérive d'une certaine habitude contractée par les organes, c'est-à-dire que le courant, par son action continuée, rend les organes du mouvement insensibles à cette même action, comme en tant d'autres cas l'insensibilité est l'effet d'un même stimulant trop long-temps employé. Mais on voudrait en vain mettre l'électricité au nombre de ces stimulans dont l'usage peut ainsi émousser ou effacer l'excitabilité des organes animaux; l'électricité produit un effet tout contraire. On sait que l'on devient d'autant plus sensible aux secousses électriques qu'on a l'habitude d'en recevoir plus souvent, et toute personne qui a électrisé des malades a dû souvent remarquer qu'après quelques jours de traitement, un électromoteur plus faible suffit pour produire des contractions et des sensations aussi fortes que dans les premiers jours, ce qui ne marque pas toujours une amélioration dans l'état

du malade (1). L'action des courans produit le même effet que l'action des secousses électriques. Lorsqu'un courant agit sur des parties sensibles, les sensations qu'il excite vont après quelque temps en augmentant de force.

Si l'on veut donc supposer que dans le phénomène des alternatives voltaïques les mouvemens musculaires cessent au bout de quelque temps sous l'action du courant électrique, par l'effet d'une habitude que contractent les organes, il faudra en conclure que l'électricité agit ici tout au contraire que dans les autres cas. Bien plus, cette faculté de l'animal de s'habituer à l'action d'un courant dirigé dans un sens, et de se déshabituer en même temps à l'action d'un courant dirigé dans le sens contraire, offrirait un fait qui n'a rien d'analogue avec les autres phénomènes dits d'habitude.

Mais admettons encore que la cessation des contractions soit l'effet de l'habitude ou de l'insensibilité produite par l'action prolongée du courant électrique, toujours restera-t-il à savoir quelle est la modification que les organes doivent subir pour contracter une telle habitude ou perdre leur sensibilité.

XIII. Notre ignorance sur la nature du fluide électrique et sur la nature du fluide nerveux, malgré toutes les belles découvertes faites à ce sujet, nous force d'accepter des hypothèses lorsqu'il s'agit d'expliquer des phénomènes éléctro-physiologiques : heureux encore si

---

(1) Voyez le § XVII du Mémoire de quelques paralysies traitées avec les électromoteurs, etc., *Annales des Sciences du royaume Lombardo-Vénitien*, second trimestre de 1833.

nous pouvons y arriver par les hypothèses déjà faites sans en créer de nouvelles. Un tel bonheur ne me sera peut-être pas contesté si je parviens à démontrer que cette hypothèse à laquelle j'eus recours pour expliquer les contractions éprouvées par les animaux au moment où l'on interrompt le cercle électrique dont ils subissent l'action, cette même hypothèse suffit pour rendre raison du phénomène des alternatives voltaïques.

Je suppose donc qu'une partie de l'électricité qui envahit les organes du mouvement s'y arrête pendant quelque temps, et s'y accumule de plus en plus jusqu'à ce que, par une tendance à refluer, elle s'oppose au courant qui survient dans les mêmes organes, de manière que l'action de ce courant devienne nulle, ou excite des contractions plus faibles qu'au commencement de l'expérience.

Dans l'appendice joint au Mémoire déjà cité sur quelques paralysies traitées avec les électromoteurs, on trouve rapportés plusieurs faits où il est parlé de sensations et contractions extraordinaires qui se font remarquer seulement après un certain nombre de secousses. Si ces faits ne suffisent pas pour démontrer la première partie de mon hypothèse, ils servent au moins à la rendre fort probable. Quant à la seconde partie, je crois qu'elle est suffisamment prouvée par les contractions que l'on remarque en interrompant le cercle électrique qui agit sur l'animal. J'ai déjà démontré l'analogie de ces contractions avec celles qui dérivent de l'action d'un courant contraire. Mais, pour faire cesser toutes les difficultés qu'on pourrait encore élever au sujet des alternatives voltaïques, il suffira d'ajouter à notre supposition qu'au

moment qu'on interrompt le cercle, lorsque le courant agit depuis un certain temps, l'électricité accumulée dans les organes, au lieu de refluer en totalité, tend en partie à refluer plus lentement.

Malgré la facilité que je trouvais à expliquer, par mon hypothèse, tous les faits que je viens de rapporter, je n'aurais pas osé l'énoncer, si je n'eusse observé quelques phénomènes qui semblent démontrer que, même après l'interruption du cercle, il existe, au moins dans les organes du mouvement les plus intimes, un reste d'électricité qui tend à les parcourir dans une direction contraire à la direction du courant par lequel cette électricité a été accumulée.

XIV. Je passai autour de la jambe d'une grenouille récemment préparée une bandelette de plomb communiquant avec le pôle positif d'un électromoteur de soixante couples; je passai autour de l'autre jambe une autre bandelette toute pareille qui communiquait avec le pôle négatif. Ayant interrompu le cercle au bout de vingt minutes, je vis les cuisses de l'animal se contracter d'une manière fort prononcée, et quelques muscles continuer à palpiter pendant une demi-minute environ. Lorsque ces palpitations furent cessées, je tins le cercle fermé pendant dix minutes; l'ayant ensuite rouvert, j'obtins de nouveau les contractions suivies de palpitations qui durèrent trente-deux secondes. Le cercle demeura fermé pendant dix autres minutes : les palpitations que je remarquai après qu'il fut rouvert durèrent plus de cinquante secondes. En faisant usage d'un électromoteur de cent couples, on obtenait ces palpitations musculaires même en tenant le cercle fermé pendant

quelques minutes seulement; et lorsque l'animal était doué d'une grande excitabilité, quelques instans de circuit fermé suffisaient pour qu'on obtînt, en le rouvrant, non seulement la secousse, mais encore quelques palpitations.

On sait que lorsqu'on fait agir sur une grenouille un courant électrique instantané, excité, soit par la machine électrique ordinaire, soit par des électromoteurs, si l'on ferme le cercle pendant un seul instant, après une contraction musculaire la grenouille demeure immobile, à moins que, par l'isolement imparfait des électromoteurs, le courant ne continue d'exercer un reste d'action sur l'animal, même après l'interruption du cercle. Mais si, après avoir complété le cercle, on le laisse fermé, il arrive bien souvent (et lorsque la grenouille est récemment préparée il arrive toujours) que la première contraction est suivie d'autres contractions moins fortes, c'est-à-dire, de palpitations musculaires, dont la durée est plus ou moins longue, suivant les circonstances. Ces palpitations ne sont donc pas l'effet de la première invasion du courant ou de la secousse violente qui en résulte; mais elles dérivent de l'action du courant qui envahit successivement l'animal. C'est pourquoi si, en interrompant le courant après qu'il a agi pendant quelque temps, on obtient, non seulement une forte contraction, mais aussi des palpitations musculaires qui se succèdent l'une l'autre à plusieurs reprises, il y a tout lieu de croire que la grenouille ne subit pas seulement l'action d'un reflux instantané du fluide électrique; mais aussi l'action d'un courant qui suit pendant quelque temps une direction rétrograde.

Lorsque j'ai dit que la contraction musculaire d'une grenouille envahie par un courant instantané n'est pas suivie de palpitations, je n'ai pas voulu m'exprimer d'une manière absolue, comme s'il était impossible d'obtenir des palpitations musculaires par l'action d'un courant instantané. On sait que la durée du courant qu'il faut employer pour obtenir ces palpitations est d'autant moins longue que l'énergie de l'électromoteur est plus considérable : on pourra donc augmenter la force de l'électromoteur jusqu'à ce que l'on arrive au même résultat en tenant le cercle fermé pendant un seul instant. Il en serait de même en soumettant à l'expérience un animal doué d'une excitabilité beaucoup plus considérable. Mais ces circonstances n'ôtent rien à ma proposition, car, dans le cas que nous venons d'indiquer, l'électricité a toujours assez de temps, si peu que ce soit, pour s'accumuler en quantité suffisante pour opérer le phénomène. Cela est si vrai, que, même en pareil cas, lorsque le cercle demeure fermé plus long-temps, les palpitations musculaires sont plus prononcées ou cessent plus tard.

En faisant agir un électromoteur énergique sur une grenouille fort excitable, il arrive souvent que, lorsqu'on ferme le cercle, l'animal se contracte avec violence, et qu'il demeure dans cet état de contraction ou de tétanos pendant quelque temps, au bout duquel il reprend son assiette naturelle ou immédiatement, ou après quelques palpitations musculaires. Parfois il arrive aussi, dans les premiers momens où le cercle reste fermé, que quelques muscles palpitent tandis que d'autres demeurent en état de tétanos. Or, dans des circonstances identiques, lors-

qu'on interrompt le cercle après l'avoir tenu fermé pendant vingt ou trente minutes, on remarque tantôt des muscles qui subissent de violentes contractions et qui demeurent en cet état, tantôt d'autres muscles qui demeurent en état de contraction, tandis que d'autres palpitent pendant vingt-cinq ou trente minutes, et même davantage.

Lorsque j'observai pour la première fois les phénomènes dont je viens de rendre compte dans ce paragraphe, il y avait, pour ainsi dire, concours des circonstances les plus favorables au succès des expériences. Les couples de l'appareil dont je me servais étaient tous luisans, au nombre au moins de cinquante ou soixante, l'eau fort conductrice, les grenouilles très excitables. Toute personne qui désirerait répéter ces expériences avec certitude de succès complet, devra prendre à tâche de combiner ces trois circonstances, ou, du moins, on ne négligera pas de se procurer des couples bien décapés; car cette circonstance est la plus influente. Mais il n'est pas moins vrai que les phénomènes réussissent, quoique d'une manière moins éclatante, même avec des couples oxidés, de l'eau peu salée et des grenouilles peu sensibles; seulement, lorsque ces circonstances sont toutes défavorables, les palpitations musculaires sont parfois de très courte durée, et si faibles, qu'il est impossible de les apercevoir sans y prêter une grande attention. J'ai pu obtenir les phénomènes dont il s'agit, tout en me servant d'électromoteurs peu énergiques et de vingt couples seulement, et en essayant l'expérience sur des grenouilles exténuées par la faim ou tourmentées depuis plusieurs heures par l'action de courans électriques.

XV. Outre cette raison d'analogie, par laquelle je suis persuadé que toutes ces palpitations musculaires et ces affections *tétaniques* sont l'effet d'un courant électrique qui agit dans les organes du mouvement les plus intimes en sens contraire de la direction du courant qui avait d'abord envahi, pendant un certain temps, ces mêmes organes, j'ai quelques faits à citer qui viennent à l'appui de mon opinion.

Si, après avoir tourmenté la grenouille avec un électromoteur de soixante couples pendant trente minutes environ, l'on fait agir sur l'animal, pour un instant seulement, et dans la même direction, un appareil d'un nombre de couples moins considérable, mais suffisant pour produire la secousse, on obtiendra, par l'action de ce second appareil, une secousse bien moins forte que celle qu'il produirait, si on ne le faisait agir qu'après la cessation des palpitations musculaires. On se sert, dans cette expérience, d'un second électromoteur pour avoir la certitude que la force du courant est la même dans tous les deux cas.

Si, lorsque l'électromoteur a suffisamment agi pour produire les palpitations musculaires, après que le cercle a été ouvert, on plonge dans les tasses, où sont les jambes de la grenouille, un couple de cuivre et de zinc, on remarque que si ce couple agit dans le même sens qu'a agi l'électromoteur, les palpitations musculaires ne durent pas aussi long-temps qu'elles auraient duré sans l'immersion du couple dans les tasses. Mais si l'on fait agir le couple dans le sens contraire, les palpitations durent plus long-temps. Dans cette expérience, il ne faut pas faire usage de bandelettes métalliques pour mettre les

jambes de la grenouille en communication avec les pôles de l'électromoteur, parce que ces bandelettes deviennent quelquefois si hétérogènes entre elles par l'action du courant, que les résultats de l'expérience en sont considérablement altérés.

Lorsqu'une grenouille, soit à cause de sa plus grande vivacité, soit parce qu'elle a été récemment préparée, ou parce qu'elle a subi moins long-temps l'action des courans électriques, ou par toute autre circonstance quelconque, présente plus facilement le phénomène des palpitations musculaires au moment que ses organes sont envahis par le courant électrique, elle a aussi plus de facilité à palpiter lorsque ce même courant vient à cesser.

Je soumis à l'action du courant d'un électromoteur de soixante couples deux grenouilles, dont l'une récemment préparée, l'autre préparée depuis cinq heures. Ayant interrompu le cercle au bout de cinq minutes, je les vis toutes les deux se contracter; la première souffrit aussi quelques palpitations musculaires. Je rouvris le cercle après l'avoir tenu fermé pendant vingt minutes encore, les grenouilles se contractèrent et palpitèrent toutes les deux, mais les palpitations de la grenouille récemment préparée durèrent plus long-temps. J'obtins le même résultat en faisant agir le courant en sens contraire, après avoir tenu de nouveau le cercle fermé pendant vingt minutes.

XVI. Les expériences exposées dans le paragraphe précédent me semblent démontrer que les courans dont nous venons de parler sont la cause de ces contractions et de ces palpitations musculaires qui se font remarquer au moment de l'interruption du cercle électrique.

Mais ces courans sont-ils assez puissans pour diminuer, et même détruire par leur réaction, l'effet que produit le courant de l'électromoteur? On aurait tort de supposer cette réaction assez forte pour arrêter ou retarder considérablement le courant de l'électromoteur; car nous savons, par le galvanomètre, que le courant peut encore se frayer un passage lorsqu'il n'a plus assez d'énergie pour exciter la sensibilité de la grenouille, trop long-temps tourmentée par l'action de ce même courant. Mais il n'y a aucun obstacle à supposer que les courans, qui se développent dans la grenouille lorsque le cercle est interrompu, et qui se bornent probablement aux parties les plus intimes et les plus délicates des organes du mouvement, puissent détruire ou diminuer l'effet du courant électrique qui envahit la grenouille.

Si, après avoir fait agir pendant une demi-heure environ un électromoteur de soixante couples sur une grenouille préparée comme à l'ordinaire, bien loin d'interrompre le cercle, on met en communication, à l'aide d'un arc métallique, la quatrième tasse avec la cinquante-sixième, de manière que la grenouille subisse encore l'action de six couples, on remarque dans l'animal des palpitations musculaires assez prononcées, bien que le courant ne cesse pas d'en envahir les organes.

Il en est de même lorsqu'en interrompant le cercle, on soumet la grenouille (après que ses palpitations musculaires ont commencé) à l'action d'un électromoteur de trois ou quatre couples, dirigée dans le même sens que l'action du premier électromoteur : les palpitations ne cessent pas tout de suite, et le galvanomètre annonce cependant que la grenouille se prête encore au passage du courant.

D'après ces expériences, qui peuvent être faites de différentes manières, on voit que tout permet de supposer qu'il existe dans la grenouille un courant qui produit ou qui tend à produire dans les organes du mouvement un effet contraire à l'effet du courant de l'électromoteur, en même temps que ce dernier courant aussi envahit la grenouille.

Mais on demandera peut-être pourquoi la grenouille continue sa réaction sur le courant de l'électromoteur, même après que les palpitations musculaires ont cessé, c'est-à-dire, après qu'il n'y a plus d'indices pour croire à l'existence de ce courant contraire qui s'était développé dans les organes de l'animal. On peut satisfaire à cette question en faisant remarquer que si la cessation de ces petites contractions indique que le courant existant dans la grenouille n'est plus assez fort pour exciter à lui seul des mouvemens musculaires, cette même cessation n'est pourtant pas un indice que l'écoulement électrique n'existe plus. Même sous l'action du courant de l'électromoteur, après la première secousse suivie de quelques palpitations musculaires, tout mouvement de la grenouille cesse : il est cependant bien certain, et la déviation du galvanomètre l'atteste, que le courant continue d'affluer dans la grenouille.

XVII. D'après notre supposition, le courant produit dans les organes de la grenouille un entassement d'électricité, qui se met en mouvement dans une direction contraire au courant de l'électromoteur lorsqu'on interrompt le cercle ; et de là résulte la contraction. Ce qui paraît encore venir à l'appui de cette hypothèse, c'est que l'action du courant électrique continuée ramène,

dans la grenouille, et même encore plus, augmente, cette excitabilité que l'animal avait perdue par l'action du courant contraire.

Nous avons déjà vu au § VIII qu'une grenouille, tourmentée pendant plusieurs heures par l'action d'un courant, et pendant quelques minutes par l'action d'un courant contraire, devient tout-à-fait insensible : elle reprend la faculté de se mouvoir sous l'action du courant primitif, après qu'elle a subi pendant plusieurs heures l'action du courant contraire.

Une grenouille tourmentée pendant deux heures et demie par l'action d'un électromoteur de soixante couples et fréquemment soumise à des courans contraires, avait perdu toute faculté de se contracter. On fit de nouveau agir sur l'animal le même électromoteur : lorsque, après cinq heures, le cercle fut interrompu, la grenouille se contracta, et ses mouvemens étaient encore plus prononcés sous l'action du courant contraire.

Mais, dans ces expériences, on peut considérer la perte de l'excitabilité de l'animal comme un effet du courant électrique : il y aurait donc lieu à douter que l'action du courant long-temps continuée ne fît que détruire la modification produite dans l'animal par les courans précédens, et que son effet se bornât, par conséquent, à rétablir dans l'animal une partie de son excitabilité primitive. L'expérience que je vais décrire maintenant ne laissera plus aucun doute sur mon hypothèse.

Je plaçai une grenouille, cinq heures après l'avoir décapitée, avec la jambe droite tournée vers le pôle positif, et avec l'autre jambe tournée vers le pôle négatif

d'un électromoteur de sept couples : point de contractions. Je changeai de direction et d'appareil : dans sa nouvelle position, la grenouille avait la jambe droite tournée vers le pôle négatif, et la gauche tournée vers le pôle positif d'un électromoteur de soixante couples. Après cinq heures et cinquante minutes que le cercle resta fermé, la grenouille avait si bien repris son excitabilité, qu'elle se contractait non seulement sous l'action des sept couples essayés au commencement de l'expérience; mais quatre, et même trois de ces couples suffisaient pour réveiller la sensibilité de l'animal lorsque je dirigeais le courant de la jambe droite à la gauche.

XVIII. Les courans qui se développent dans les organes de la grenouille, lorsqu'on interrompt le cercle électrique, se bornent, dans leur action, précisément aux parties les plus intimes de l'animal, sans en sortir d'aucune manière. Cette proposition est démontrée par les observations suivantes :

1° Ces longues palpitations musculaires dont on a parlé se font aussi remarquer lorsque les tasses où plongent les jambes de la grenouille sont parfaitement isolées.

2° Si l'on interrompt cet isolement, bien plus, si l'on introduit dans les tasses un arc métallique homogène, les palpitations musculaires de l'animal ne souffrent aucune altération.

3° En introduisant même dans les tasses, les extrémités du fil du galvanomètre, on ne remarque aucune déviation dans l'aiguille magnétique.

En appliquant avec soin les fils du galvanomètre aux fibres palpitantes ou aux nerfs adhérens, on pourrait,

peut-être, détourner en partie ces courans, et les faire passer par le galvanomètre : mais les expériences que j'ai faites jusqu'à présent sur ce point aussi délicat ne me permettent pas encore de rien affirmer avec assurance.

XIX. Il resterait à savoir si cette électricité qui s'entasse dans les organes de l'animal reflue par une propriété inhérente à l'électricité, ou par une propriété des organes simplement considérés comme des conducteurs imparfaits, ou bien par une propriété inhérente à leur vitalité. La solution de cette question n'est pas facile. Quant à moi, je croirais plutôt que le mouvement rétrograde du courant dérive principalement de la vitalité de l'animal.

D'abord nous avons déjà remarqué qu'il existe dans l'animal une force tendant à s'opposer à l'effet du courant électrique : cette force, qui est à son maximum dans l'animal vivant, se manifeste encore d'une manière bien prononcée dans l'animal récemment préparé : elle va en faiblissant à mesure que l'animal touche de plus près à sa mort totale (§§ V et VI). L'effet de cette force n'est probablement que de chasser ou de détourner des organes du mouvement l'électricité à mesure qu'elle s'y accumule.

Il y a ensuite une autre observation qu'il ne faut pas négliger. Lorsqu'on interrompt le cercle après l'avoir fait agir sur une grenouille préparée, cette interruption est immédiatement suivie de la contraction musculaire. Mais une grenouille préparée depuis plusieurs heures ou trop long-temps tourmentée par l'action des courans électriques peut se trouver tellement épuisée, qu'elle ne contracte plus que quelques fibres des cuisses. Dans ce

cas, lorsqu'on interrompt le cercle, la contraction musculaire ne se manifeste pas aussitôt après l'interruption, il y a entre l'une et l'autre un retard assez considérable qui, d'après mes observations, se prolonge quelquefois jusqu'à deux secondes.

L'épuisement de la grenouille, qui est la cause du phénomène dont nous venons de parler, n'est parfois que relatif à la faiblesse du courant qui exerce son action sur l'animal. En effet, je fis agir sur une grenouille un électromoteur de cent couples : au bout de trente-trois minutes elle se contractait encore un peu lorsque je complétais le cercle. Ses mouvemens étaient bien plus prononcés lorsque le cercle était interrompu; mais il n'y avait aucun intervalle de temps sensible entre l'interruption du cercle et la contraction musculaire. Je fis agir sur la même grenouille, et dans la même direction, un seul couple (son action, lorsque je complétais le cercle, était entièrement nulle sur l'animal); il s'était écoulé plus d'une seconde après l'interruption du cercle, lorsque je remarquai une très légère contraction dans quelques fibres des cuisses.

Mais il ne m'est jamais arrivé d'observer, ni dans les circonstances citées dans ce paragraphe, ni en d'autres circonstances, qu'il y ait un temps perceptible entre l'acte de fermer le cercle et la contraction des fibres.

XX. Or, s'il est vrai que le phénomène des alternatives voltaïques dérive de l'électricité qui est entassée dans les organes du mouvement, et qui a une tendance rétrograde, ainsi que nous l'avons supposé, qu'arrivera-t-il lorsque, au lieu de faire agir le courant électrique sur les articulations, on le dirigera sur les nerfs isolés?

Il faut ici établir une distinction, car on peut diriger le courant dans le sens des ramifications nerveuses, ou dans une direction contraire.

Dans le premier cas, c'est-à-dire, lorsqu'on met le pôle positif de l'électromoteur en communication avec le point du nerf qui est le plus près de sa racine, et que l'on fait communiquer le pôle négatif avec le point qui est le plus éloigné de cette même racine, nous savons que, s'il y a entassement d'électricité produit par le courant, le mouvement rétrograde de cette électricité n'excite aucune contraction; il produit seulement cette modification qui, dans l'animal vivant, est suivie par une sensation. Dans ce cas, le phénomène voltaïque ne devrait donc jamais arriver; les faits viennent constamment à l'appui de cette induction, soit que l'on tienne le cercle fermé pour quelques instans ou pour quelques minutes, soit qu'on le tienne fermé pendant un quart d'heure, une demi-heure, etc., jamais il n'y a de contractions lorsqu'on interrompt le courant ou qu'on le dirige en sens contraire; tandis que l'animal ne manque jamais de se contracter toutes les fois que le cercle est rétabli dans le premier sens, ou que l'on interrompt le courant contraire.

L'autre cas arrive lorsque le courant que l'on fait agir reçoit une direction contraire à la ramification nerveuse; dans ce cas, la grenouille, insensible au complétement du cercle, se contracte lorsque le cercle est interrompu. Si l'action du courant continuée produit dans les nerfs entassement d'électricité (dont la direction rétrograde se manifeste lorsqu'on interrompt le cercle), le phénomène voltaïque ne doit pas même, dans ce cas, arriver :

seulement on devrait obtenir une contraction plus prononcée lorsqu'on interrompt le cercle après que le courant a plus long-temps exercé son action. C'est précisément ce que nous avons eu occasion de connaître et de rapporter dans le § XIV du Mémoire déjà cité, sur la secousse éprouvée par les animaux lorsqu'on interrompt le cercle électrique. Pour mieux appuyer cette induction, tirée de mon hypothèse, j'ajouterai ici que, non seulement les contractions sont plus fortes lorsqu'on interrompt le cercle après qu'il est resté plus long-temps fermé, mais que, dans ce cas, la durée même des palpitations qui succèdent aux contractions est plus longue.

Je préparai une grenouille à la manière de Galvani, c'est-à-dire, en ne laissant le tronc de l'animal joint aux articulations inférieures que par les nerfs ischiatiques et cruraux : les jambes et les cuisses plongeaient dans une tasse d'eau qui était en communication avec le pôle positif d'un électromoteur; le tronc était suspendu à une bandelette de plomb qui, d'un côté, l'entourait, et qui, de l'autre extrémité, communiquait avec le pôle négatif de l'appareil. Je fis usage de deux couples seulement, et je tins le cercle fermé pendant un instant, c'est-à-dire, pendant un quart de seconde environ. Lorsque j'ouvris le cercle, les jambes de l'animal se rapprochèrent l'une de l'autre, et restèrent ainsi palpitantes et en état de contraction pendant une seconde ou un peu plus. Je tins le cercle fermé pendant cinq secondes : en l'ouvrant, je vis les jambes de la grenouille se contracter comme auparavant, mais elles restèrent en état de contraction et palpitantes pendant huit secondes.

Je fis usage de quatre couples : ayant ouvert le cercle

après l'avoir tenu fermé pendant une demi-seconde, je vis que la contraction des jambes de la grenouille dura vingt-huit secondes. Mais lorsque j'ouvris le cercle après l'avoir tenu fermé quinze secondes de suite, les jambes se contractèrent et palpitèrent pendant deux minutes.

Un quart d'heure s'étant écoulé, je répétai l'expérience avec six couples. Le cercle ne resta fermé qu'un moment; la grenouille palpita pendant quatre secondes: je laissai le cercle fermé pendant douze secondes, les palpitations en durèrent plus de vingt-cinq.

La tasse dans laquelle j'avais introduit les jambes de la grenouille était assez haute pour qu'elles ne plongeassent pas jusqu'au fond : je tenais à éviter tout mouvement trop vif; car autrement l'eau, en s'agitant, aurait pu mouiller les nerfs, et détruire ainsi leur isolement. L'eau qui était dans la tasse était aussi salée que l'eau de l'électromoteur.

Cette expérience (comme toutes les autres citées dans ce Mémoire) a été répétée plusieurs fois : les résultats obtenus ont toujours été les mêmes que ceux dont on a donné la description.

Mon hypothèse est donc appuyée sur plusieurs faits : je ne connais pas un seul fait qui lui soit contraire; elle se prête facilement à l'explication des phénomènes, pour lesquels je l'ai imaginée; elle indique aussi ce qui doit arriver en certaines circonstances relativement à ces mêmes phénomènes. Ai-je donc vraiment deviné les opérations par lesquelles la nature produit ces phénomènes? Je me tiendrai toujours satisfait si je peux me flatter d'avoir contribué, par mon hypothèse, à faire sentir combien cette belle découverte de Volta mérite toute l'attention des physiciens et des physiologistes.

Identité de l'Acide fumarique de M. Winckler avec l'Acide para-maléique de M. Pelouze;

PAR HORACE DEMARÇAY.

Monsieur le docteur Winckler a décrit dans le *Buchners Repertorium*, sous le nom d'*acide fumarique* (fumarsaure), un nouvel acide particulier, qui, combiné à la chaux, se trouve dans le suc de la *fumaria officinalis*; il se forme, dans l'extrait de cette plante, des grains ronds cristallins qui sont peu solubles dans l'eau, et qu'on peut obtenir ainsi passablement purs : ces cristaux sont du fumarate de chaux. M. le docteur Winckler donne la méthode suivante pour le préparer au moyen du suc de la plante fraîche.

On échauffe ce suc jusqu'à l'ébullition, l'albumine végétale et les matières vertes se coagulent, et il suffit de filtrer pour obtenir une liqueur parfaitement claire; on y ajoute de l'oxalate de potasse, et on sépare le précipité d'oxalate de chaux. On verse ensuite dans le liquide une dissolution d'acétate de plomb tant qu'il se forme un précipité. Après avoir lavé ce précipité de fumarate de plomb qui est légèrement coloré de jaune, et y avoir ajouté beaucoup d'eau, on le décompose par l'hydrogène sulfuré. On obtient, par la filtration, un liquide clair presque incolore, qui, évaporé jusqu'à moitié, laisse déposer, par le refroidissement, une quantité considérable de cristaux d'acide fumarique coloré, qui, traité

par le charbon animal, devient d'un blanc éclatant. Si l'on pousse l'évaporation plus loin, l'eau-mère donne de nouveaux cristaux; mais comme cet acide est mêlé à de l'acide oxalique, on fait bouillir avec de la chaux pour l'en séparer. On décolore de nouveau par le charbon animal, on précipite par l'acétate de plomb, et on décompose le sel formé par l'hydrogène sulfuré, comme il est indiqué plus haut.

Il est facile de voir qu'il est entièrement inutile de traiter le suc par l'oxalate de potasse, et qu'on peut très bien obtenir de l'acide fumarique pur en traitant immédiatement ce suc par le charbon animal, précipitant par l'acétate de plomb, et ainsi de suite. Cet acide possède les propriétés suivantes : il se dissout difficilement dans l'eau froide, beaucoup plus facilement dans l'eau bouillante, et la dissolution donne, par le refroidissement, un dépôt de petites ramifications, dans lesquelles il est difficile de reconnaître la forme des cristaux. L'acide, ainsi que sa dissolution, possède une saveur franchement acide, légèrement styptique; échauffé à l'état sec, il se volatilise entièrement et se sublime; il forme, avec l'ammoniaque et la chaux, des sels qui réagissent acide et qui cristallisent facilement. Il n'a aucune odeur, et se dissout dans l'alcool et l'éther. Échauffé dans l'acide nitrique concentré d'un poids spécifique de 1,4, il s'y dissout complétement, et cristallise par le refroidissement en fines aiguilles sans subir d'altération.

Monsieur le professeur Liebig m'engagea à analyser une portion de cet acide, qu'il avait reçûe de M. Winckler lui-même; j'arrivai à ce résultat remarquable, que l'acidefumarique est entièrement identique avec l'acide

para-maléique, décrit récemment par M. Pelouze. L'analyse donna le même poids d'atomes, la même composition pour 100 parties, et tous mes doutes sur l'entière ressemblance de ces deux acides furent levés par une comparaison plus étendue avec de l'acide para-maléique, préparé par M. Pelouze lui-même. Ainsi, l'existence dans la nature organique d'un corps qu'on ne connaissait jusqu'ici que comme produit de la décomposition de l'acide malique ne peut être révoquée en doute.

Pour déterminer le poids de l'atome, je dissolvis l'acide fumarique dans l'eau, la neutralisai avec un peu d'ammoniaque, et précipitai par le nitrate d'argent. Le précipité blanc que j'obtins possédait entièrement la même forme et les mêmes caractères que le para-maléate d'argent; de même que dans ce dernier, l'argent ne put être directement déterminé en décomposant le sel sec par la chaleur : car, sous l'influence de cet agent, le sel se décomposa subitement avec une espèce de petite explosion qui rendait impossible une détermination exacte de l'argent contenu. Je décomposai le sel par l'acide muriatique, et déterminai l'argent comme chlorure d'argent.

1,007 de fumarate d'argent me donnèrent 0,860 de chlorure d'argent, ce qui donne, pour 100 parties, 69,095 d'oxide d'argent, 30,905 d'acide fumarique.

La combustion du sel avec l'oxide de cuivre me donna les résultats suivans :

I. 1,020 de fumarate d'argent donnèrent 0,544 d'acide carbonique et 0,062 d'eau;

II. 0,9154 de fumarate d'argent donnèrent 0,4815 d'acide carbonique et 0,0565 d'eau.

Pour 100 parties :

I.	II.	
14,745	14,529	carbone,
0,696	0,684	hydrogène,
15,464	15,692	oxigène,
69,095	69,095	oxide d'argent.

La composition du para-maléate d'argent est :

14,771 carbone,
0,602 hydrogène,
14,978 oxigène,
70,132 oxide d'argent.

La ressemblance entre ces deux sels est tellement frappante, qu'on ne peut plus avoir aucun doute sur leur identité; l'analyse de l'acide fumarique me donna des résultats aussi exacts; 0,3802 d'acide fumarique donnèrent, pour la combustion, 0,564 d'acide carbonique et 0,122 d'eau : ainsi, pour 100 parties :

41,029 carbone,
3,565 hydrogène,
55,406 oxigène.

L'acide para-maléique donne pour 100 parties :

41,84 carbone,
3,41 hydrogène,
54,75 oxigène.

Nous savons, en outre, que l'acide para-maléique se dissout, comme l'acide fumarique sans décomposition, dans l'acide nitrique concentré, et y cristallise de même par le refroidissement. Il est soluble dans l'éther, et,

sous tous les rapports, on ne trouve pas la moindre différence entre les deux substances. Si, d'après ces faits, l'acide fumarique ne peut être considéré comme un acide particulier, le fait de sa présence dans la nature organique n'en est pas moins intéressant, et il est très vraisemblable qu'on y rencontrera de même la seconde modification de l'acide malique, l'acide maléique.

Sur la Formation de l'Éther;

PAR E. MITSCHERLICH.

(*Extrait.*)

L'éther résulte de la décomposition de l'alcool par différens acides. On obtient un équivalent d'éther en retranchant d'un équivalent d'alcool un équivalent d'eau; et 100 parties d'alcool donnent 80,64 d'éther et 19,36 d'eau.

La décomposition de l'alcool en eau et en éther n'est pas seulement intéressante par la formation de l'éther; elle l'est surtout comme exemple d'un genre particulier de décomposition, qu'on ne peut suivre aussi bien pour aucune autre substance, et qui se manifeste dans la formation de quelques substances importantes, par exemple, de l'alcool lui-même.

On fait, avec les précautions convenables, un mélange de 100 p. d'acide sulfurique concentré, de 20 d'eau et de 50 d'alcool anhydre, et on l'échauffe graduellement jusqu'à ce que son point d'ébullition soit arrivé

à 140°. On fait tomber alors de l'alcool dans le vase qui contient le mélange, et on en règle le courant de manière que la température d'ébullition reste constante.

Si l'on opère sur un mélange de 6 onces d'acide sulfurique, 1 $\frac{1}{5}$ d'eau, 3 d'alcool, et qu'on prenne successivement la densité du produit, à chaque portion de deux onces, on trouvera 0,780 pour la densité de la première, 0,788 pour celle des deux suivantes, et elle augmentera ainsi peu à peu jusqu'à 0,798; ce qui a lieu ordinairement vers la neuvième ou la dixième once, et la densité reste ensuite constante. La plus faible densité des premières onces vient de ce que l'acide sulfurique prend encore de l'eau. Cette densité constante est presque exactement celle de l'alcool employé. Si l'opération est conduite comme on l'a dit, on peut convertir autant d'alcool en éther qu'on veut, pourvu que l'acide sulfurique ne change pas, et on n'en perd d'autre que celui qui peut se volatiliser avec les vapeurs d'éther, ou se décomposer par des parties étrangères mêlées à l'alcool.

Le liquide distillé est formé de deux couches superposées; la supérieure, d'éther, contenant un peu d'eau et d'alcool; l'inférieure, d'eau, avec un peu d'alcool et d'éther. Son poids est à peu près égal à celui de l'alcool employé, si l'on a eu soin d'éviter toute évaporation à l'air; ce liquide est composé de

65 éther,
18 alcool,
17 eau.

On se rend facilement compte de la présence de l'alcool dans le produit; car, d'après la manière d'opérer,

il doit en échapper une partie plus ou moins considérable à la décomposition. Quant à l'eau qui accompagne l'éther, elle est un produit nécessaire de l'opération. Sa quantité, pour 65 d'éther, ne devrait s'élever qu'à 15,4 au lieu de 17 ; mais il n'est guère possible d'arriver à une moindre différence, attendu qu'il se perd toujours un peu d'éther, et que l'expérience ne comporte pas une plus grande précision. En grand, M. Soltmann obtient, avec 100 d'esprit de vin contenant 82 d'alcool pur, 56 d'éther, ou 68,3 pour 100 d'alcool absolu.

Si l'on prend 6 onces d'acide sulfurique concentré, et qu'on y laisse couler peu à peu 6 onces d'alcool pur, les deux premières onces d'éther brut qu'on obtiendra, auront une densité de 0,768, et on n'arrivera à la densité constante que lorsque l'acide sulfurique aura pris la quantité d'eau précédemment déterminée. Mais si l'on prend, au contraire, 3 onces d'acide sulfurique et 2 onces d'eau, et qu'on y laisse tomber l'alcool goutte à goutte, les deux premières onces distillées ne seront que de l'esprit de vin aqueux, de 0,926, contenant à peine une trace d'éther; les deux suivantes ont une densité de 0,885. La densité décroît jusqu'à ce que la quantité d'eau de l'acide sulfurique soit descendue au point déterminé, et que le produit de la distillation ait atteint la densité de l'alcool. Si l'on ajoute de l'eau à un mélange d'acide sulfurique concentré et d'alcool, il se distille de l'alcool tant qu'il en existe encore dans la dissolution. Un excès d'eau sépare aussi tout l'alcool de l'acide sulfurique, et, de même, un excès d'alcool sépare de l'eau jusqu'à ce que l'acide sulfurique contienne un peu plus que le double de l'eau renfermée dans l'a-

cide sulfurique concentré. Ajoute-t-on à de l'acide sulfurique concentré de l'alcool anhydre en excès, il passe d'abord à la distillation de l'alcool pur; mais lorsque la température s'est élevée à 126°, les premières traces d'éther commencent à paraître. La production de l'éther est à son maximum entre 140° et 150° : à 160°, l'acide sulfurique commence à se décomposer, quoiqu'il se dégage de l'éther jusqu'à 200°. Lorsqu'on a employé 6 onces d'acide sulfurique et de l'alcool en excès, la quantité d'éther qui s'est formée entre 155° et 200° s'élève à peine à un quart d'once.

On a cherché a expliquer la formation de l'éther par l'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau, laquelle déterminerait la réunion d'un équivalent d'hydrogène et d'un équivalent d'oxigène. Mais il résulte des expériences précédentes que l'eau se dégage continuellement avec l'éther; et il est de toute évidence que l'acide sulfurique se réunirait plutôt à cette eau qu'à celle qui serait formée par l'hydrogène et l'oxigène de l'alcool, et qui se séparerait presque aussitôt à la même température. En outre, l'alcool n'est pas transformé en éther par d'autres substances, telles que la potasse ou la soude, quoiqu'elles aient une bien plus grande affinité pour l'eau que l'acide sulfurique délayé, employé dans les expériences citées. On peut même chauffer la dissolution concentrée de l'acide dans l'alcool jusqu'à 140°, qui est la température à laquelle l'éther commence à se former, sans que le produit contienne la moindre trace d'éther.

Une température élevée ne change pas non plus l'alcool en éther : on peut s'en assurer en faisant passer des

vapeurs d'alcool à travers un tube chauffé jusqu'au rouge.

On a aussi cherché à expliquer la formation de l'éther par celle de l'acide sulfovinique, au moment où l'acide sulfurique agit sur l'alcool, et on croyait que cet acide était formé par l'acide sulfurique combiné avec un hydrogène carboné, à équivalens égaux d'hydrogène et de carbone. Mais des recherches exactes de MM. Liebig, Wohler et Magnus ont montré qu'il est formé d'acide sulfurique et d'alcool, et que, lorsqu'on le distille sans que de l'acide sulfurique devienne libre, il se forme de l'alcool. Ainsi lorsqu'on distille un mélange de sulfovinate de potasse et de chaux, on obtient, à une température qui, vers la fin, peut dépasser 200°, des sulfates et de l'alcool qui ne contient que très peu d'huile de vin. Je reviendrai plus tard sur cet objet.

Il résulte encore des faits rapportés que l'alcool en contact avec l'acide sulfurique se transforme en éther et en eau à une température d'environ 140°. Des décompositions et des combinaisons de cette espèce se présentent très fréquemment; on peut les appeler décompositions et combinaisons par contact. Le plus bel exemple qu'on puisse en citer est celui de l'eau oxigénée; la plus petite trace de peroxide de manganèse, d'or, d'argent et d'autres substances détermine sa transformation en eau et oxigène, qui se dégage sans que ces corps en éprouvent la moindre altération. La décomposition des sucres en alcool et en acide carbonique, l'oxidation de l'alcool lorsqu'il se change en vinaigre, le changement de l'urée et de l'eau en acide carbonique et en ammoniaque, sont des phénomènes du même ordre.

Ces substances n'éprouvent aucun changement d'elles-mêmes ; mais l'addition d'une très petite quantité de ferment, qui devient la substance de contact, et une température déterminée, amènent aussitôt ce changement. La transformation de l'amidon en sucre au moyen de l'acide sulfurique est tout-à-fait semblable à la formation de l'éther ; seulement, dans cette saccharification, l'eau est décomposée, ses élémens se réunissent à ceux de l'amidon en une nouvelle combinaison. Lorsqu'on traite des combinaisons d'éther avec les acides, par exemple l'éther acétique par une dissolution de potasse, il se forme de l'acétate de potasse et de l'alcool ; en sorte qu'ici il se produit le contraire de ce qui a lieu avec l'acide sulfurique.

Si l'on fait un mélange de 4 parties d'acide sulfurique et 1 d'alcool absolu, et qu'on le chauffe jusqu'au dessus de 200°, une partie d'alcool se change en eau et en gaz oléfiant, en sorte qu'on a l'équation $H^6\ C^2\ O = H^2\ O + H^4\ C^2$. Une autre portion d'alcool se décompose de manière que son hydrogène se combine partie avec son propre oxigène, partie avec celui de l'acide sulfurique, pour former de l'eau, d'où résulte du charbon et de l'acide sulfureux. On peut très bien observer la formation du gaz oléfiant au moyen d'un matras réuni à un récipient, duquel part un tube se rendant sous une cloche posée sur l'eau. On voit se condenser constamment de l'eau dans le récipient pendant le dégagement de l'hydrogène carboné, et, au dessous de l'eau, on remarque un corps oléagineux, l'huile de vin, qui est un composé d'hydrogène carboné, d'eau et d'acide sulfurique. Le gaz est recueilli dans la cloche ; il est ordinairement dé-

pouillé d'acide sulfureux par son passage à travers l'eau qui peut en dissoudre une grande quantité.

Puisqu'il se dégage constamment en même temps de l'hydrogène carboné et de l'eau, il est ici tout aussi peu naturel, comme pour l'éther, d'avoir recours à l'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau, pour déterminer la décomposition de l'alcool; ce n'est aussi que par simple contact qu'il détermine la transformation de l'alcool en eau et en gaz oléfiant.

(*Annalen der Physik*, xxxi, 273.)

Mémoire sur l'Électricité animale;

De M. Charles Matteucci.

Quoique depuis bien long-temps on nous parle de l'existence de l'électricité des animaux, il faut avouer cependant que nous manquons encore d'un fait assez clair et précis qui en constate l'existence.

Wollaston, le premier, essaya d'expliquer les sécrétions animales à l'aide de l'électro-chimie : en envisageant de plus près ce phénomène, j'ai obtenu, avec la pile, des fluides, dont la nature chimique était analogue à celle des fluides des reins, p. e. et du foie (1). J'ai aussi démontré la décomposition des sels métalliques mis en circulation, dans lequel cas les oxides passent dans la bile,

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique.*

les acides dans l'urine (1). Mais tout cela n'était pourtant pas démontrer l'existence de l'état électrique des organes sécrétoires : c'était, au contraire, le supposer chose démontrée.

M. Donné, dans un travail présenté à l'Académie des Sciences, le 27 janvier 1834, est enfin parvenu à démontrer l'existence de l'état électrique opposé de la peau et de la membrane muqueuse de la bouche : c'est aussi entre l'estomac et le foie de tous les animaux qu'il a trouvé des courans électriques extrêmement énergiques. Le fait est hors de doute, et se reproduit toujours dans le même sens et dans le même degré que M. Donné l'a observé. Il est curieux cependant qu'il ait voulu expliquer ces courans par l'action des acides et des alcalis qui se séparent par les différens organes. C'est en réfléchissant à la faible alcalinité et acidité des liquides sécrétés, à l'imparfaite conductibilité du plus grand nombre des substances organisées, que j'ai douté de la vérité de cette théorie, et que j'ai été plutôt conduit à regarder, comme dans le temps, ces substances alcalines et acides comme produites par l'état électrique contraire propre des organes sécrétoires. Les sens du courant favorisaient, du reste, cette supposition. Mais, comme il était possible de décider cela par l'expérience, j'ai voulu l'essayer. Le raisonnement est simple : si ce courant tient à l'action des acides et des alcalis sécrétés, il doit, sans doute, durer après la mort de l'animal, puisque ceux-là ne disparaissent pas. Sur un lapin, duquel, en touchant l'estomac et le foie avec les extrémités en platine d'un galvanomètre assez

(1) *Annali delle Scienze del Regno Lombardo-Veneto.*

sensible, j'avais une déviation de 15° à 20°, j'ai coupé tous les vaisseaux sanguins, et avec eux les nerfs qui se rendent dans l'abdomen supérieurement au diaphragme. En renouvelant alors l'expérience, la déviation se trouve réduite à 3° ou 4°; en coupant enfin la tête à l'animal, on cesse complétement de l'obtenir. Ce n'est qu'en introduisant dans la moelle épinière un fil métallique, et en excitant ainsi de fortes contractions, que j'ai pu quelquefois reproduire passagèrement la déviation. Une mort plus accélérée était à essayer, et je n'avais pour cela qu'à faire usage de l'acide hydrocyanique. J'ai donc commencé par observer sur un autre lapin les courans de l'estomac et du foie. Qu'on introduise alors dans l'intérieur de la poitrine l'extrémité d'un tube de verre communiquant avec une cornue, de laquelle l'acide hydrocyanique développé est obligé de sortir à travers le cyanure de mercure. La mort, qui ne se fait pas attendre, est précédée, dans ce cas, de quelques mouvemens convulsifs. Le courant se montre et disparaît; son existence paraît liée avec les secousses et produite comme par saccades: elle disparaît enfin entièrement, et il n'est plus possible de l'observer. Inutile de dire que j'ai toujours vérifié après la mort et la cessation des courans l'acidité et l'alcalinité des fluides du foie et de l'estomac. Sur un grand nombre de grenouilles j'ai aussi vérifié ces résultats. J'ajoute enfin pour contre-épreuve qu'on ne cesse pas d'observer les courans, même après avoir fait disparaître l'acide de l'estomac par un alcali quelconque. C'est donc dans la vie et par la vie que ces états électriques existent et se produisent.

Il restait après cela à voir par quels organes cette élec-

tricité parcourait le corps, par quels elle se produisait. M. Pouillet, dans un Mémoire publié depuis long-temps dans le journal de Magendie, annonce n'être jamais parvenu à observer des courans électriques en touchant les nerfs par les extrémités en platine d'un galvanomètre. M. Nobili a publié avoir observé constamment un courant entre les muscles et les nerfs d'une grenouille préparée. Enfin, j'ai dernièrement annoncé (1) avoir découvert un courant électrique en liant avec des lames de platine communiquant au galvanomètre les deux extrémités des nerfs pneumogastriques coupées.

Je ne suis point surpris des résultats obtenus par M. Pouillet, ni de n'avoir pu toujours vérifier les résultats de M. Nobili, après avoir observé qu'un courant, même très fort, d'une pile de dix couples, qu'on fait passer par une grenouille préparée, ne quitte jamais les organes de l'animal pour entrer dans le fil du galvanomètre. Que ce courant passe par les muscles seulement, par les nerfs, ou par les muscles et les nerfs, jamais le galvanomètre, placé intermédiairement, n'en est atteint; toujours, au contraire, la grenouille est fortement excitée. J'ai isolé le nerf de la cuisse d'une grenouille en en coupant toute la partie musculaire : le même courant excitant toujours les convulsions, n'a jamais quitté le nerf pour passer dans le fil du galvanomètre, dont les extrémités touchaient les surfaces du muscle coupé. Enfin en laissant intact le muscle, j'ai coupé le nerf et j'en ai lié les extrémités autour des lames de platine du galvanomètre : le courant électrique de la pile n'excite

(1) *Annali del Regno Lombardo-Veneto.*

plus dans ce cas que de très faibles convulsions, et une déviation presque insensible se fait apercevoir dans l'aiguille. Ces résultats s'observent quelle que soit la direction du courant par rapport à la distribution des nerfs. Désappointé alors, j'ai dû revenir à mes dernières expériences sur les nerfs pneumogastriques, et c'est en les répétant avec toute la précision possible, que j'ai été obligé, malgré moi, d'observer qu'aucun courant ne se montre dans ces nerfs, et que c'est à des causes étrangères qu'on doit l'attribuer quelquefois, s'il se présente.

Des états électriques opposés existent donc dans les organes vivans : c'est à eux qu'avec toute probabilité les sécrétions sont dues ; mais aucun moyen connu ne nous montre par quels organes ils peuvent se transmettre et se produire. Cette électricité nous est cachée par l'organisation : dans la torpille il faut chercher ce secret : c'est là une grande découverte à faire.

Florence, 10 septembre 1834.

Nouveau procédé pour la Purification de l'Acide benzoïque ;

Par M. Giovanni Righini.

On dissout l'acide benzoïque à purifier dans quatre ou cinq fois son poids d'acide sulfurique étendu de six parties d'eau ; on ajoute pendant l'ébullition une très petite quantité de charbon animal le plus pur, on filtre, et par

le refroidissement l'acide se sépare en cristaux. S'il ne forme pas de longues et belles aiguilles et qu'il possède encore quelque odeur, on répète l'opération précédente. On réunit les cristaux sur un filtre, on les lave avec de l'eau pour en éloigner l'acide sulfurique, puis on les laisse sécher à l'ombre. L'acide sulfurique a dissous la résine et l'huile qui rendaient impur l'acide benzoïque, de sorte qu'il est tout-à-fait exempt de ces matières.

Pour avoir cet acide en beaux cristaux, on dissout celui qu'on vient de purifier dans l'alcool, l'on met la dissolution dans un appareil à sublimation placé sur un bain de sable, et l'on conduit le feu de manière que l'alcool seul se volatilise. On obtient alors l'acide en longues aiguilles parfaitement blanches et sans odeur.

(Extrait de la *Gazetta ecclettica di Farmacia*, etc.)

FIN DU TOME CINQUANTE-SIXIÈME.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. *Août* 1834.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	751,63	+23,6	50	751,20	+24,4	48	750,33	+25,8	40	751,74	+22,4	50	+25,9	+15,8	Nuageux.	E.
2	760,76	+19,8	85	750,40	+22,3	60	749,67	+23,0	60	750,20	+23,5	50	+23,0	+16,8	Nuageux.	N. O.
3	751,00	+18,0	90	750,97	+21,4	60	750,86	+22,0	49	752,32	+18,2	65	+22,0	+17,2	Nuageux.	N.
4	755,30	+19,0	48	755,60	+20,8	49	755,03	+22,8	50	755,46	+19,0	50	+22,8	+15,6	Nuages clairs.	N.
5	754,96	+22,8	60	754,60	+26,1	43	753,84	+26,4	42	754,03	+24,8	63	+26,4	+16,0	Nuageux.	S.
6	754,70	+22,2	66	754,58	+24,4	66	754,65	+23,4	50	755,75	+19,6	78	+24,4	+16,8	Très nuageux.	O.
7	757,84	+18,3	76	758,10	+22,8	60	757,90	+22,8	52	757,86	+18,0	70	+22,8	+15,8	Quelques eclaircies.	S. O.
8	756,36	+23,7	50	755,50	+26,4	54	754,50	+27,0	54	754,63	+21,6	78	+27,0	+19,3	Nuageux.	S. O. fort.
9	758,10	+20,2	46	758,92	+21,8	50	758,77	+22,6	48	759,80	+18,8	53	+22,6	+16,2	Nuageux.	O.
10	759,75	+20,4	54	759,26	+22,2	53	758,34	+23,8	46	758,02	+19,4	54	+23,8	+14,0	Nuageux.	E.
11	757,75	+21,6	44	757,13	+24,4	50	756,68	+25,8	42	757,32	+21,8	54	+25,8	+15,6	Nuageux.	E.
12	758,27	+24,0	36	757,62	+26,2	38	756,94	+27,8	40	756,87	+22,8	50	+27,8	+16,2	Beau.	E.
13	756,60	+24,4	40	755,66	+28,0	40	755,70	+29,8	41	756,78	+21,8	65	+29,8	+19,6	Légers nuages.	E.
14	755,47	+21,2	50	754,44	+20,6	60	753,80	+21,9	55	754,79	+21,0	70	+21,9	+16,4	Petits nuages.	N. O.
15	755,16	+21,6	52	754,90	+27,0	54	754,52	+28,8	43	756,10	+25,4	50	+28,8	+18,0	Nuageux.	N. O.
16	757,24	+23,4	55	756,80	+26,6	50	756,12	+28,2	39	756,40	+24,0	50	+28,2	+18,2	Nuageux.	N. E.
17	756,46	+23,2	70	755,90	+25,6	65	754,76	+27,0	50	754,83	+22,4	65	+27,0	+19,0	Nuageux.	N. E.
18	753,48	+18,3	90	753,02	+20,8	80	751,72	+24,4	62	751,88	+22,4	72	+24,4	+17,2	Couvert.	N
19	752,50	+19,2	96	752,12	+24,2	72	751,40	+26,8	55	750,96	+23,0	70	+26,8	+17,6	Petits nuages.	N. faible.
20	749,77	+22,9	78	749,00	+25,4	53	747,42	+25,2	62	747,74	+19,2	98	+25,4	+19,0	Quelques éclaircies.	S. E. faible.
21	750,45	+19,2	80	750,57	+21,2	54	750,97	+22,0	50	751,87	+18,0	75	+22,0	+16,0	Très-nuageux.	O. faible.
22	753,86	+18,0	70	753,63	+19,0	70	752,87	+21,4	64	754,00	+16,6	86	+21,4	+16,2	Couvert.	S. O. faible.
23	756,23	+17,0	68	755,97	+18,4	66	755,45	+18,2	65	754,62	+15,6	92	+18,4	+14,8	Couvert.	O. S. O. faib.
24	753,66	+15,6	80	751,80	+20,0	55	751,20	+13,9	95	752,26	+13,6	84	+20,0	+13,4	Nuageux.	S. O.
25	753,00	+17,2	56	752,86	+17,6	64	752,23	+19,0	44	752,66	+14,0	70	+19,0	+10,0	Nuageux.	S. S. O
26	750,12	+13,2	78	749,32	+15,0	98	748,96	+14,6	94	748,62	+14,9	94	+14,6	+11,8	Pluie continuelle.	N. O. faible.
27	747,07	+12,5	100	746,56	+12,6	100	747,07	+12,4	100	753,54	+12,5	90	+12,6	+12,0	Pluie continuelle.	N.
28	757,66	+16,3	66	757,87	+18,0	50	757,45	+19,0	50	757,35	+14,6	80	+19,0	+11,0	Très-nuageux.	S. O.
29	754,10	+18,2	70	753,56	+20,2	66	752,53	+22,2	60	752,46	+18,0	70	+22,2	+14,6	Couvert	S. O.
30	751,70	+20,0	74	752,08	+20,0	65	751,65	+20,4	60	752,40	+15,8	90	+20,4	+15,8	Couvert.	S.
31	754,17	+18,2	68	753,96	+21,8	60	753,90	+22,8	50	755,78	+17,0	75	+22,8	+14,4	Nuageux.	S. S. O. fort
1	755,04	+20,8	63	754,91	+23,3	54	754,39	+24,0	49	754,98	+20,5	61	+24,1	+16,3	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	755,27	+22,8	61	754,66	+24,9	56	753,91	+26,6	49	754,37	+22,4	64	+26,6	+17,7	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 8,502
3	752,95	+16,9	75	752,56	+18,3	68	752,21	+18,7	67	753,23	+15,4	82	+19,3	+13,6	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse, 8,270
	754,37	+19,8	67	753,99	+22,0	60	753,46	+22,9	55	754,16	+19,3	70	+23,2	+15,8	Moyennes du mois, + 19,5	

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES

DANS CE VOLUME.

FIN DE LA TABLE DU CINQUANTE-SIXIÈME VOLUME.



